

SÉRIE A, N° 687.

N° D'ORDRE :

1443.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. AUBERT.

Préparateur au laboratoire des recherches physiques.

1^{re} THÈSE. — THERMO-OSMOSE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *22 Février* 1912, devant la Commission d'Examen.

MM. G. LIPPMANN,	<i>Président.</i>
E. BOUTY,	} <i>Examineurs.</i>
A. HALLER,	

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1912

1844

E A, n° 687.

D'ORDRE :

1443.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. AUBERT.

Préparateur au laboratoire des recherches physiques.

1^{re} THÈSE. — THERMO-OSMOSE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *21 février* 1912, devant la Commission d'Examen.

MM. G. LIPPMANN,	<i>Président.</i>
E. BOUTY,	} <i>Examineurs.</i>
A. HALLER,	



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55

1912

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur ..	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires.	{ CH. WOLF. J. RIBAN. LIPPMANN..... BOUTY..... BOUSSINESQ.....	Physique. Physique. Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KÖNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
	GOUSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
Professeurs.....	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	HAUG.....	Géologie.
	HOUSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	Gabriel BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	Jean PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	N.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	N.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MATRUHOT.....	Botanique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
Professeurs adjoints...	HÉROUARD.....	Zoologie.
	Léon BERTRAND.....	Géologie.
	Rémy PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	COTTON.....	Physique.
Secrétaire.....	D. TOMBECK.	

A

MONSIEUR G. LIPPMANN,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Bien modeste hommage
de mon absolu dévouement.

PREMIÈRE THÈSE.

THERMO-OSMOSE.

HISTORIQUE.

Le phénomène de thermo-osmose ou de thermodiffusion, découvert par M. G. Lippmann, se produit entre deux liquides qui ne diffèrent que par leur température. Ainsi, entre de l'eau chaude et de l'eau froide, séparées par une membrane de baudruche, il y a passage du liquide de l'eau froide vers l'eau chaude.

Dans la Note (*Comptes rendus*, 1907, p. 104) par laquelle M. G. Lippmann fait connaître sa découverte, il donne sur l'appareil qu'il emploie et sur les résultats de ses expériences les indications suivantes :

« On ne peut se servir pour cette expérience d'aucun des endosmomètres en usage : ces appareils constituent des thermomètres très sensibles à toutes variations de température, et il importe ici d'éliminer toute perturbation thermométrique. J'ai donc construit un appareil de forme spéciale.

» La masse liquide à échauffer est enfermée dans l'étroit espace compris entre une lame poreuse d'environ 6^{cm} de diamètre et un disque de laiton A qui lui est parallèle; un anneau de caoutchouc mince, pressé entre les deux surfaces, assure l'obturation latérale. La masse liquide forme donc une couche mince ayant quelques dixièmes de

millimètre d'épaisseur et un faible volume. Un canal de petit diamètre foré dans le laiton met la masse d'eau en communication avec un tube de verre horizontal divisé. La chambre à eau froide est constituée de même par l'intervalle étroit compris entre la seconde face de la lame poreuse et un second disque de laiton B; un pertuis foré dans le disque B met la chambre à eau froide en communication permanente avec un réservoir d'eau froide.

» Afin d'établir une différence de température entre les deux couches liquides que sépare la membrane poreuse, on pose le disque A sur une chaudière à laquelle il sert de couvercle, de manière à le maintenir baigné par de la vapeur d'eau bouillante. En même temps, le disque B sert de fond à un vase où circule un courant d'eau froide empruntée à la conduite d'eau de la Ville. Au bout de quelques minutes il s'établit un régime permanent et une différence de température constante. La dilatation thermique portant sur un faible volume, ces variations deviennent négligeables. En même temps, la minceur des couches d'eau employées permet d'échauffer l'une et de refroidir l'autre, malgré la faible conductibilité de l'eau pour la chaleur.

» Par une expérience préalable, faite à blanc, c'est-à-dire sans chauffer, on s'est assuré de l'étanchéité de l'appareil. Puis on chauffe, et l'on attend un quart d'heure ou une demi-heure avant de faire les observations, afin que le régime permanent soit établi. Le phénomène est alors très visible et sensiblement régulier. Avec une lame de gélatine comme membrane poreuse, le tube divisé se remplit graduellement; la colonne liquide s'allonge de 15^{mm} par minute; quand le tube est rempli, l'eau sort goutte à goutte par son extrémité.

» L'appareil débite ainsi environ 50^{ms} par minute. Au bout de quelques heures, le volume de liquide sorti de l'appareil est cinq à dix fois plus grand que le volume de

la chambre à eau chaude; la dilatation thermique est donc hors de cause.

» L'expérience a été faite avec des membranes de baudruche et de gélatine. Cette dernière, qui a donné la plus grande vitesse de diffusion, était empruntée à une feuille de gélatine du commerce dite *papier glace*; elle est insoluble dans l'eau chaude. Il est prudent de passer la baudruche dans du formol afin de la rendre également insoluble dans l'eau chaude.

» Au lieu de mesurer le volume d'eau qui passe par endosmose lorsque la pression est à peu près la même des deux côtés de la membrane, on peut mesurer la pression maxima qui se produit lorsque le tube gradué est vertical.

» On constate qu'il y a pression ou bien succion, suivant que le tube manométrique communique avec la chambre à eau chaude ou à eau froide. »

Dans une seconde Note (*Comptes rendus*, 8 juillet 1907), M. G. Lippmann indique que le même phénomène se produit lorsqu'on remplace l'eau par un gaz, de l'air par exemple.

Dans nos recherches nous nous sommes proposé :

1° De constater l'existence de la thermo-osmose pour d'autres parois et d'autres liquides que ceux qui ont été étudiés par M. G. Lippmann;

2° D'établir une relation entre ce phénomène et les propriétés physiques et chimiques de la membrane et du liquide employés.

Nous avons divisé ce travail en six parties :

I. Nous montrons comment la loi de Van't Hoff et les diverses hypothèses relatives au mécanisme de l'osmose permettaient d'expliquer le nouveau phénomène, lors de sa découverte;

II. Nous décrivons les instruments qui ont servi à l'étude de la thermo-diffusion et nous constatons que :

1^o Le phénomène ne se produit pas avec certaines parois poreuses dites, pour cette raison, *inactives*;

2^o Avec les membranes *actives*, tantôt le courant osmotique va du liquide froid vers le liquide chaud (membranes positives), tantôt le courant liquide a lieu en sens inverse de la chute de température (membranes négatives).

Nous étudions donc :

III. Les membranes positives;

IV. Les membranes inactives et la transformation en membrane positive d'une paroi essentiellement inactive (collodion);

V. Les membranes négatives;

VI. En nous basant sur des expériences de M. Bouty (*Journal de Physique*, 1880, p. 230), nous essayons d'expliquer le phénomène de thermo-diffusion en le rattachant à l'osmose électrique.

Au cours de ce travail, j'ai été guidé par les conseils précieux que m'a donnés avec la plus grande bienveillance, mon maître M. G. Lippmann, Membre de l'Institut. Je le prie de vouloir bien agréer ici l'expression de ma profonde et très respectueuse gratitude.

Je me fais aussi un agréable devoir de dire toute ma reconnaissance à M. Guillet, Maître de Conférences, qui a témoigné au développement de ces recherches le plus actif intérêt; à M. Maneuvrier, Directeur adjoint, qui a mis avec libéralité à ma disposition les ressources du laboratoire, et à M. Duffau pour l'aide qu'il m'a toujours bienveillamment prêtée.

INTRODUCTION.

1. **PRESSION OSMOTIQUE.** — Une paroi rigide semi-perméable μ partage un cylindre C en deux compartiments E et S limités respectivement par les pistons mobiles π_1 et π_2 . Le compartiment de gauche E contient de l'eau pure; le compartiment de droite S renferme de l'eau sucrée de concentration s . (Nous entendons par là qu'il y a

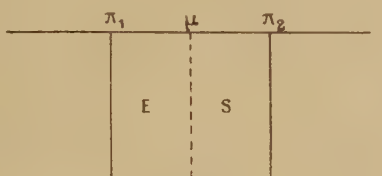


Fig. 1.

s molécules-gramme par litre de solvant et aussi de dissolution.) Exerçons sur les pistons π_1 et π_2 les pressions respectives p_1 et p_2 atmosphères. L'expérience montre que p_1 étant donnée, tout le cylindre étant porté à la température absolue T , il existe une valeur de p_2 et une seule pour laquelle π_2 reste immobile. La différence $P = p_1 - p_2$ caractérise donc cet état d'équilibre et s'appelle la *pression osmotique* de la solution S à la température T .

2. **LOI DE VAN'T HOFF RÉGISSANT LA PRESSION OSMOTIQUE.** — Des expériences de Pfeffer, il résulte : 1° que P est proportionnel à la concentration s et à la température absolue T ; 2° que P ne dépend pas de p_1 .

Van't Hoff a montré que, dans le cas de dissolutions de substances non électrolytes, le coefficient de proportionnalité est la constante R des gaz parfaits. On a donc :

$$p_1 - p_2 = P = sRT = 0,0821 sT \text{ (}^1\text{)}.$$

(¹) P est évalué en atmosphères et s en molécules-gramme par litre. Si l'on exprime s en gramme molécule par centimètre cube et P en gramme par centimètre carré, on a :

$$P = 84144 sT.$$

Si T et p_2 restant fixes, p_1 devient inférieur à $P + p_2$, l'équilibre n'existe plus et le piston π_1 se meut de gauche à droite : de l'eau traverse μ dans le même sens, et ainsi la solution sucrée prend une concentration $s' < s$ à laquelle correspond une pression osmotique $P' < P$. L'équilibre a lieu pour une concentration $s'' < s$ et telle que

$$p'_1 = P'' + p_2,$$

P'' étant la pression osmotique correspondant à s'' .

3. OSMOSE A TEMPÉRATURE CONSTANTE DANS LE CAS DE DEUX SOLUTIONS A DES CONCENTRATIONS DIFFÉRENTES.

— Par généralisation, nous dirons : une solution aqueuse d'un corps non-électrolyte, ayant une concentration s , portée à la température absolue T , a une pression osmotique donnée par la formule

$$P = sRT.$$

Reprenons le dispositif du paragraphe 1 et versons dans les deux compartiments deux solutions I et II de concentrations respectives s_1 et s_2 (par exemple $s_2 > s_1$) obtenues en dissolvant dans le même solvant le même non-électrolyte, du saccharose, par exemple, et exerçons les mêmes pressions sur les deux pistons π_1 et π_2 . D'après la généralisation précédente, les pressions osmotiques des deux solutions sont

$$P_1 = s_1 RT,$$

$$P_2 = s_2 RT;$$

on a donc $p_2 > p_1$, et l'équilibre ne peut exister. C'est ce que l'expérience prouve. Du solvant passe de I en II en poussant le piston π_2 jusqu'au moment où les deux nouvelles pressions osmotiques P'_1 et P'_2 ont la même valeur xRT , x désignant la concentration nouvelle des deux solutions.

Pour calculer x , remarquons que la masse du corps dissous reste invariable de part et d'autre de la membrane

semi-perméable et écrivons qu'au cours de l'expérience le volume de la dissolution n'a pas changé.

Soient, dans le compartiment I, V_1 le volume de la dissolution, au début, et v_1 son volume à l'état d'équilibre; on a

$$V_1 s_1 = v_1 x;$$

en II, on a de même

$$V_2 s_2 = v_2 x.$$

De plus,

$$V_1 + V_2 = v_1 + v_2.$$

De ces trois équations, on déduit

$$x = \frac{V_1 s_1 + V_2 s_2}{V_1 + V_2},$$

$$v = V_1 - v_1 = \frac{V_1 V_2 (s_2 - s_1)}{V_1 s_1 + V_2 s_2}.$$

Ainsi donc, en mettant de part et d'autre d'une membrane semi-perméable deux dissolutions non isotoniques d'un même corps dans le même solvant, c'est-à-dire deux dissolutions présentant une dissymétrie chimique, il y a passage du solvant de la moins concentrée vers la plus concentrée, le volume de solvant passé étant égal à v précédemment calculé.

4. OSMOSE A TEMPÉRATURE VARIABLE DANS LE CAS DE DEUX SOLUTIONS ISOTONIQUES. — Re commençons l'expérience du paragraphe 3 en provoquant cette fois une dissymétrie physique.

Pour cela, introduisons dans les deux compartiments la même solution; portons l'un des compartiments à la température absolue T_1 et l'autre à T_2 (par exemple $T_2 > T_1$) et maintenons une différence de température constante.

En admettant la formule $P = sRT$, les pressions osmo-

tiques P_1 et P_2 en I et II deviennent respectivement

$$RsT_1 \quad \text{et} \quad RsT_2.$$

L'équilibre sera donc atteint, paragraphe 3, quand les

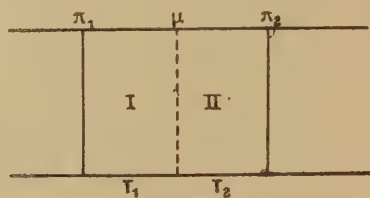


Fig. 2.

concentrations finales x_1 et x_2 dans I et II seront telles que

$$(a) \quad x_1 T_1 = s \frac{V_1 T_1 + V_2 T_2}{V_1 + V_2},$$

$$(b) \quad x_2 T_2 = s \frac{V_1 T_1 + V_2 T_2}{V_1 + V_2},$$

et le volume v de solvant qui passe de la solution froide vers la solution chaude sera

$$v = s \frac{V_1 V_2 (T_2 - T_1)}{V_1 T_1 + V_2 T_2}.$$

De a et b on tire

$$x_1 - x_2 = s \frac{V_2 T_2^2 - V_1 T_1^2}{(V_1 + V_2) T_1 T_2}.$$

Ainsi, dans l'état d'équilibre, la différence de concentration est proportionnelle à la concentration initiale. La vérification expérimentale de ce résultat à l'aide d'une membrane semi-perméable présenterait de très grandes difficultés. D'autre part, on ne sait pas réaliser une membrane rigoureusement semi-perméable pour tous les corps. Toutefois, en interprétant convenablement les expériences de Soret, que nous allons décrire, nous arriverons à une vérification très satisfaisante des conclusions précé-

dentes, ce qui justifiera le raisonnement du paragraphe 4.

5. EXPÉRIENCES DE SORET ⁽¹⁾. — La solution saline homogène est placée dans un tube de verre vertical dont la partie supérieure est maintenue à 80° et la partie inférieure à 20°. Le sel diffuse à travers la solution et Soret estime que l'équilibre est atteint au bout d'une cinquantaine de jours (KCl, 50 jours, SO⁴ Cu, 56 jours).

Il sépare alors la partie supérieure, la partie moyenne et la partie inférieure; et il dose à quelques 10⁻⁵ près la concentration saline de chacune d'elles et il arrive aux conclusions suivantes :

1° « Pour tous les sels étudiés, AzO³ K, KCl, NaCl, LiCl, la concentration de la partie chauffée diminue et celle de la partie froide augmente. »

2° « La différence qui s'établit croît avec la concentration primitive du liquide. »

(Soret faisait varier cette concentration entre 10,371 pour 100 et 24,609 pour 100 pour K Cl et entre 17,332 pour 100 et 29,869 pour 100 pour SO⁴ Cu.)

La formule $P = sRT$ nous conduirait-elle aux résultats de Soret?

Écrivons comme précédemment (§ 4) que dans l'état d'équilibre $x_1 T_2 = x_2 T_1$ et que la masse du corps dissous n'a pas changé, c'est-à-dire que

$$V_1 x_1 + V_2 x_2 = (V_1 + V_2) s,$$

s étant la concentration initiale. Nous en déduisons

$$x_1 - x_2 = s \frac{(V_1 + V_2)(T_2 - T_1)}{V_1 T_2 + V_2 T_1};$$

or, V_1 , V_2 , T_1 , T_2 sont des constantes, donc $x_1 - x_2$ est

⁽¹⁾ *Ann. de Phys. et de Chim.*, t. XXII, 1881, p. 293.

proportionnel à s . C'est bien ce que donnent les expériences de Soret, puisqu'en utilisant, par exemple, ses données sur le K Cl, on peut dresser le Tableau suivant :

Concentrations.	$x_1 - x_2$.	$\frac{s}{x_1 - x_2}$.
24,609.....	1,694	14,52
17,435.....	1,225	14,23
10,371.....	0,713	14,54

6. THERMO-OSMOSE. EXPÉRIENCES DE M. G. LIPPMANN.

— La loi $P = s RT$ montre, qu'en partant d'une solution homogène séparée en deux parties par une paroi semi-perméable, on peut provoquer un phénomène d'osmose en créant une dissymétrie physique (différence de température). Que se passerait-il si l'on répétait l'expérience sur un liquide pur? Une expérience de M. Lippmann (*Comptes rendus*, 1907, p. 104) répond à la question.

On porte à des températures différentes deux masses d'eau séparées par une cloison perméable (gélatine formolisée, baudruche) et on constate l'existence d'un courant dirigé de l'eau froide vers l'eau chaude.

Ce nouveau phénomène porte le nom de *Thermo-osmose* ou *Thermo-diffusion*.

L'osmose résultant d'une dissymétrie physique est d'ailleurs un phénomène qui semble être très général; c'est ainsi que l'on connaît l'osmose électrique.

Osmose électrique. — Si l'on établit un champ électrique de part et d'autre d'un diaphragme poreux qui partage en deux régions une liqueur donnée, de température fixée, le liquide filtre à travers le diaphragme et le débit est fixé lorsqu'on se donne la température et le champ.

Le débit Φ est lié à la résistivité ρ , à la viscosité η du liquide, à l'intensité I du courant électrique et au moment électrique M de la couche double qui existe à la surface

de séparation du liquide et de la paroi, par la relation

$$\Phi = M \frac{\rho}{\eta} I.$$

La filtration osmotique se produit, soit dans le sens du courant, on dit alors que la paroi est *négative*, soit en sens inverse du courant et la paroi est alors *positive*. Le sens de l'osmose dépend à la fois et de la nature de la membrane et de la nature du liquide. D'une façon générale (M. J. PERRIN, *Journal de Chimie physique*, 1904-1905), l'osmose électrique est facile pour les liquides à grand pouvoir inducteur spécifique et à faible viscosité. On peut regarder comme probable qu'une paroi est positive en liqueur acide et négative en liqueur alcaline.

Nous nous trouvons donc en présence d'un phénomène d'osmose produit par une dissymétrie physique et tel que, le même liquide baignant les deux faces d'une membrane, le courant osmotique peut avoir même sens que la chute de potentiel ou être de sens inverse. Nous retrouverons le même phénomène en thermo-diffusion.

7. THÉORIES CAPILLAIRES DE L'OSMOSE. — Les diverses hypothèses relatives à l'osmose permettraient-elles de prévoir le phénomène découvert par M. G. Lippmann? Il semble que toute explication du mécanisme osmotique, basée sur des propriétés physiques des corps telles que la différence de tension capillaire, ou la viscosité, ou encore la différence de tension de vapeur des deux liquides en présence puisse fournir une réponse immédiate. Nous avons donc à examiner les conclusions auxquelles conduisent les théories capillaires de l'osmose.

Les hypothèses faites pour rattacher l'osmose à la capillarité peuvent au point de vue historique se classer en deux catégories. Dans la première période antérieure à Van't Hoff, les théories de Poisson et de Magnus tendent à

expliquer, au point de vue qualitatif mais non quantitatif, le mécanisme de l'osmose. Dans la deuxième période, postérieure aux travaux de Van't Hoff, les auteurs se bornent en général à considérer les membranes semi-perméables séparant le solvant d'une dissolution. Comme nous n'avons en vue que le solvant pur, nous n'examinerons que les théories qui peuvent s'appliquer au cas de deux liquides purs séparés par une membrane.

8. THÉORIE DE MAGNUS. — L'attraction qui s'exerce entre les molécules est la cause du mouvement à travers les interstices capillaires du diaphragme. Si donc, on suppose que les parois de ces ouvertures agissent identiquement sur l'eau et la dissolution et que la force qui attire la solution vers l'eau est égale à celle qui attire l'eau vers la solution, il passera par les pores autant d'eau que de solution, ce qui est contraire à l'expérience. Aussi, Magnus (*Pogg. Annalen*, 1827, p. 160) fait en plus l'hypothèse suivante : La viscosité d'une solution croît dans le même sens que sa concentration. Dès lors, à forces agissantes égales, l'eau passe plus facilement que la solution et le courant principal se produit de l'eau vers la solution, ou d'une façon plus générale, de la solution dont la viscosité est la plus faible vers la solution dont la viscosité est la plus forte.

Dans le cas de la thermo-diffusion, il semble donc que le courant liquide doit se produire de l'eau chaude vers l'eau froide, quelle que soit la nature de la membrane.

9. THÉORIE DE POISSON. — « Supposons qu'on ait dans un vase deux liquides A et B, séparés l'un de l'autre par une cloison verticale et dont les hauteurs soient en raison inverse de leurs densités (*fig. 2 bis*), de sorte que les points *a* et *b* des deux faces de la cloison, situées dans un même plan horizontal, supportent des pressions égales et con-

traires; concevons, de plus, que la cloison soit percée d'un ou plusieurs trous d'un très petit diamètre, ou, autrement dit, qu'elle soit traversée par un ou plusieurs canaux

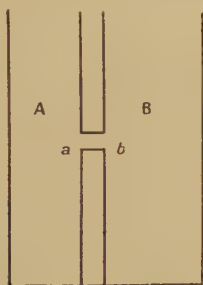


Fig. 2 bis.

tels que *ab*, très étroits, perpendiculaires à ses deux faces et que nous regarderons d'abord comme étant remplis d'air ou d'un autre fluide. Chaque liquide entrera dans le canal *ab*, de la même manière qu'il s'élèverait au-dessus de son niveau dans un tube capillaire du même diamètre et de la même matière. Il y sera poussé, en outre, par l'excès de la pression qu'il exerce à l'extrémité du canal sur l'élasticité de l'air intérieur. Lorsque les deux liquides auront pénétré dans l'intérieur de *ab*, l'air se trouvera poussé des deux côtés en sens contraire par des forces dont chacune sera égale à la pression primitive, augmentée de la force capillaire correspondante.

» Pour peu que la force capillaire soit prépondérante à l'un des deux bouts du canal A, par exemple, l'air sera chassé du côté opposé, et le liquide, soumis à la plus forte action capillaire, remplira le canal entier ».

On conçoit alors qu'un écoulement se produise de A vers B et qu'on puisse s'y opposer en exerçant du côté de B un excès de pression hydrostatique qui représente la pression osmotique.

La constante capillaire de l'eau froide étant supérieure

à celle de l'eau chaude, nous voyons que, d'après cette théorie, le courant osmotique doit aller du liquide froid vers le liquide chaud.

10. THÉORIE DE MM. BATTELLI ET STEFANINI. — MM. Battelli et Stefanini (*Journal de Physique*, 1907, p. 402) cherchent comment se comportent l'alcool éthylique et l'eau séparés par une membrane de ferro-cyanure de nickel sur laquelle l'alcool n'exerce aucune action chimique et ils arrivent à la conclusion suivante : « L'intensité plus forte ou plus faible d'un courant vis-à-vis de l'autre doit dépendre des variations relatives que subit la constante capillaire d'un liquide lorsqu'un nombre N de ces molécules se mélange avec n molécules de l'autre...

» ... En d'autres termes, le passage du liquide qui produit sur l'autre liquide une variation moindre de la tension capillaire doit être le plus rapide. »

Appliquons ces conclusions au cas où, de part et d'autre d'une membrane inaltérable, par exemple de la terre poreuse, nous maintenons de l'eau à deux températures différentes t_1 et t_2 , en supposant

$$t_2 > t_1.$$

La constante capillaire A_t est liée à la température t par la relation (*Physikalisch-chemische Tabellen von Landolt und Bornstein*)

$$A_t = A_0(1 - \alpha t - \beta t^2),$$

$$\alpha A_0 = 0,01714, \quad \beta A_0 = 0,0000166, \quad A_0 = 7^{\text{mg}-\text{ml}}, 923,$$

A_0 étant la tension superficielle à 0° .

Si, à n molécules à la température t_1 , on ajoute N molécules à t_2 , la variation de température est

$$\Delta t = \frac{N(t_2 - t_1)}{N + n},$$

et par suite, la constante capillaire a varié de (en supposant Δt assez petit)

$$dA_{t_1} = \frac{A_0(\alpha + 2\beta t_1)N(t_2 - t_1)}{N + n}.$$

De même, si à n molécules à la température t_2 , on ajoute N molécules à t_1 , la variation de tension superficielle est

$$dA_{t_2} = \frac{A_0(\alpha + 2\beta t_2)N(t_2 - t_1)}{N + n}.$$

Or,

$$t_2 > t_1,$$

donc

$$|dA_{t_2}| > |dA_{t_1}|.$$

Par suite, le passage de l'eau à la température t_2 vers l'eau à t_1 produit la variation la plus faible de la tension superficielle. Un courant osmotique devrait donc se produire du liquide le plus chaud vers le plus froid et ne cesser qu'en même temps que la différence de température si l'on maintient entre les deux masses liquides une différence de pression constante.

Remarque. — L'inégalité

$$dA_{t_2} > dA_{t_1}$$

résulte du terme βt^2 dans la formule qui donne A_t . Si donc $\beta = 0$ comme dans le cas de l'alcool éthylique, ou

$$A_t = A_0(1 - \alpha t) = 2,585(1 - 0,003404t),$$

on doit avoir

$$|dA_{t_2}| = |dA_{t_1}|,$$

et aucun courant liquide ne devrait prendre naissance.

11. Le deuxième Mémoire des mêmes auteurs (*Journal de Physique*, 1908, p. 142) conduit au même résultat.

MM. Battelli et Stefanini se font du mécanisme de l'osmose l'idée suivante : « On peut penser que les mem-

branes semi-perméables constituent une sorte de *reticulum* de vésicules pleines de vapeur en communication, d'un côté, avec le solvant pur et de l'autre, avec la solution au moyen de petits tubes capillaires.

» Le passage du solvant d'une partie à l'autre se fait par l'évaporation du liquide et condensation successive de la vapeur. En effet, puisque la tension de vapeur d'une solution est toujours plus faible que celle de la vapeur du solvant, la distillation dans les vésicules devra être plus grande de la part du solvant pur que de la part de la solution. L'excès de vapeur du solvant se condensera et passera ainsi liquéfiée dans la solution. »

L'entrée du liquide dans la cellule osmotique donnera la pression intérieure et la surface du ménisque B de la

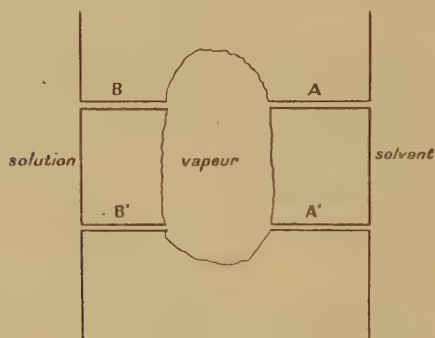


Fig. 3.

solution, en présence de la vapeur des vésicules, deviendra peu à peu moins courbe, tandis que la courbure de la surface A du solvant restera invariable; et, puisque d'après M. G. Lippmann et Lord Kelvin ⁽¹⁾, la vapeur, au contact

(¹) M. G. Lippmann (*Journal de Physique*, avril 1911) a montré que la variation de tension de vapeur a lieu d'une manière continue à l'intérieur du liquide sous l'influence de la pesanteur et que cette variation est en fonction de la hauteur égale à celle de la pression de la vapeur libre à l'extérieur. M. Lippmann a de plus généralisé la formule de Lord Kelvin.

d'une surface courbe, prend une pression de plus en plus faible à mesure que la courbure des surfaces devient plus forte, il arrivera un moment où il y aura équilibre entre la tension de vapeur au contact des surfaces A du solvant et la tension de vapeur de la solution à la surface B qui tend à devenir plane ou convexe et le passage d'un liquide d'un côté à l'autre cessera alors et l'on arrivera à l'équilibre osmotique. C'est donc la différence des tensions de vapeur entre le solvant et la solution qui règle le phénomène.

Quoique l'hypothèse de ces auteurs soit bien invraisemblable, reprenons leur raisonnement; en substituant respectivement aux mots de *solvant* et de *solution* ceux de *liquide chaud* et de *liquide froid*, nous arrivons à la conclusion suivante : si la membrane est semi-perméable, l'eau chaude distillera vers l'eau froide à travers cette membrane.

12. REMARQUE. — Plaçons-nous avec Battelli dans l'hypothèse simple où les ménisques sont convexes en B sous l'influence de la pression et concaves en A du côté du liquide chaud. Supposons la partie B à 80°; si p_0 est la tension de la vapeur à cette température, la tension p_1 de la vapeur au voisinage du ménisque de B est donnée par la formule de Kelvin

$$p_1 - p_0 = \frac{2\rho}{\sigma - \rho} \frac{A_0}{r},$$

où ρ et σ désignent respectivement les densités de la vapeur, du liquide, A_0 la constante capillaire à 80°, r le rayon d'une ouverture capillaire de la paroi. D'après Moore (*Philosophical Magazine*, (1894), r est de l'ordre de $18,10^{-7}$ cm; or, dans le calcul pour l'eau, on trouve, en exprimant p_1 en millimètres de mercure,

$$p_1 - p_0 = 50^{\text{mm}} \text{ environ.}$$

C'est aussi la pression qui pourra exister au contact des ménisques A; mais, ceux-ci étant concaves, la formule de Lord Kelvin appliquée à nouveau montre que la tension de vapeur du liquide chaud pourra être d'environ 450^{mm}, c'est-à-dire que la différence de température qui pourra exister entre les deux couches liquides pourra être de l'ordre de 7[°] pour faire équilibre à la pression qui rend les ménisques B convexes et hémisphériques.

Il résulte de ces diverses théories que le courant osmotique ne peut avoir qu'un seul sens et, à l'exception de celle de Poisson, elles nous conduisent toutes à la même conclusion: le courant liquide doit avoir même sens que la chute de température.

Si cette prévision est confirmée, comme nous le verrons, par certaines membranes (papier parchemin), elle se trouve en défaut pour d'autres parois (vessie de porc). Ce résultat n'est point inattendu, car MM. Battelli et Stefanini font expressément remarquer, dans leur théorie, qu'ils se limitent aux cas des membranes semi-perméables. Ils sont donc loin de pouvoir expliquer tous les faits connus de l'osmose, car, quoique inférieure à la pression osmotique théorique, la pression observée avec les membranes perméables est loin d'être négligeable.

En effet, Raoult (*Comptes rendus*, 1895) a obtenu des pressions de 50^{atm} avec une membrane de caoutchouc vulcanisée séparant de l'éther et une solution à parties égales d'éther et d'alcool méthylique. Il en résulte que la conclusion à laquelle nous permet d'arriver la théorie de MM. Battelli et Stefanini doit être regardée simplement comme une indication.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA THERMO-DIFFUSION.

Appareils.

13. J'ai utilisé, dans les premières expériences, l'appareil dont s'est servi M. G. Lippmann pour mettre en évidence le phénomène de thermo-osmose.

De part et d'autre, et au contact de la membrane M horizontale (60^{mm} de diamètre) se trouvent deux disques liquides δ_1 et δ_2 très minces (épaisseur, 0^{mm},4; diamètre, 50^{mm}) maintenus à une température constante.

Pour réaliser ces disques minces, l'une des bases est la membrane circulaire M, l'autre un disque de laiton D bon conducteur (diamètre, 100^{mm}; épaisseur, 6^{mm}).

Entre M et D, est pressé un anneau de feuille de caoutchouc (feuille anglaise, épaisseur 0^{mm},4) qui détermine la paroi latérale du disque. Les deux disques métalliques

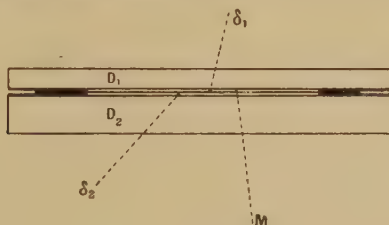


Fig. 4.

D_1 et D_2 sont rendus solidaires par trois vis en laiton (fig. 4).

Il faut maintenir les deux disques liquides δ_1 et δ_2 à une température constante. Aussi le disque supérieur D_1 est au contact d'une masse d'eau contenue dans un cylindre C (hauteur, 65^{mm}; diamètre, 30^{mm}) autour duquel circule, dans un anneau cylindrique coaxial B (diamètre,

80^{mm}; hauteur, 65^{mm}) soudé à D, un courant d'eau froide fourni par la conduite d'eau de la Ville.

Le disque liquide intérieur δ_2 est, lui aussi, à tempéra-

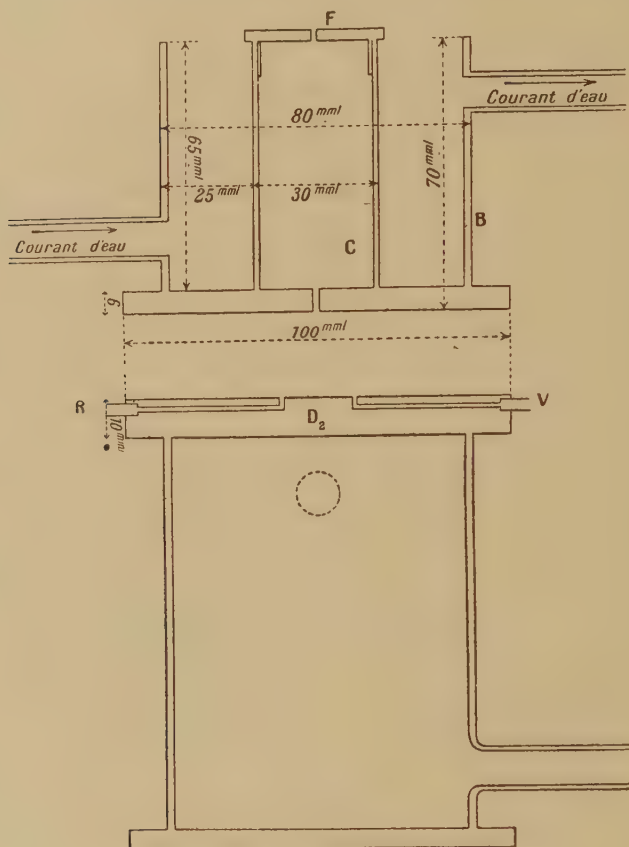


Fig. 5.

ture constante, car D_2 forme le couvercle d'une chaudière de sorte qu'il est constamment au contact de la vapeur d'eau bouillante. On alimente la chaudière comme un bain-marie à niveau constant et la vapeur est recueillie dans un condensateur (fig. 5).

Il reste enfin à permettre de voir le phénomène de thermo-diffusion qui, d'après les expériences de M. G. Lippmann, se produit du liquide froid vers le liquide chaud. Pour cela, le disque chaud D_2 est percé d'un canal fin (diamètre, 1^{mm}) mettant le liquide de δ_2 en communication avec une tube de verre V, gradué en parties d'égale capacité (vol. de 100 divisions, 0^{cm³},820), recourbé deux fois et dont la partie supérieure et horizontale est à environ 8^{cm} du plan de la lame liquide δ_2 . Quant à la lame d'eau δ_1 , elle est en communication permanente avec l'eau de C, au moyen d'un trou percé dans D_1 , de sorte que le liquide qui va de δ_1 vers δ_2 est constamment remplacé.

Le cylindre C est fermé par un bouchon de laiton F percé d'un trou très fin. Ainsi, les poussières ne tombent pas, l'évaporation nuisible dans le cas des solutions n'a pas lieu et les deux surfaces du liquide en C et en V supportent la même pression barométrique.

L'accès du tube V étant à environ 15^{mm} au-dessus de la surface libre en C, le passage du liquide de C vers V ne peut être attribué à une filtration due à une différence de pression hydrostatique.

Cet appareil présente des inconvénients. D'abord, le remplissage n'en est pas facile. Aussi, la première modification apportée, fut-elle de percer dans le disque D_2 un second canal muni d'un robinet R, ce qui permettait de faire le remplissage de la chambre chaude, la membrane étant immobilisée entre ces deux lames de caoutchouc. Pour cela, le robinet R est mis en relation par un tube de caoutchouc avec un réservoir élevé contenant de l'eau; cette eau pénètre dans la chambre chaude, puis dans le tube de verre et quand on a chassé toutes les bulles d'air, on ferme R, on supprime la communication avec le réservoir et l'on amène le ménisque du tube V le plus près possible de l'appareil tout en le laissant dans la partie

horizontale; pour cela, on laisse égoutter le liquide par le robinet R qu'on ferme en temps voulu.

Ce dispositif présente encore un autre inconvénient: il ne permet pas de faire varier graduellement la différence de température, attendu qu'on réalise une série discontinue de températures en faisant bouillir divers liquides.

Enfin, les soudures peuvent faire apparaître des forces électro-motrices d'origine thermo-électrique, puisqu'il y a contact de substances métalliques différentes et que toutes les soudures ne sont pas à la même température.

C'est pour cette raison que nous avons employé, pour faire un nouvel appareil (AUBERT, *Comptes rendus*, 1909), un métal résistant au point de vue chimique, le nickel, et que les diverses parties de l'appareil ont été coulées avec le même métal, grâce à l'obligeance de M. Mailhat.

Voici l'appareil que j'ai définitivement adopté et qui ne comporte pas une seule soudure, toutes les parties s'enfonçant à force les unes dans les autres.

14. APPAREIL DÉFINITIF. — Une cuve (*fig. 6*) plate C_2 , en nickel (profondeur, 5^{mm}; diamètre intérieur, 62^{mm}; diamètre extérieur, 70^{mm}) a son fond D_2 percé de deux canaux recourbés à angle droit et dont les orifices O_2 et O'_2 sont distants de 20^{mm} et dont les orifices extérieurs e_2 et e'_2 sont coniques. De plus, on a tracé sur D_2 une série de cannelures concentriques dont la plus petite a 25^{mm} de diamètre et sert à repérer le contour intérieur d'un anneau de caoutchouc sur lequel repose la membrane M.

Dans la cuve C_2 pénètre à frottement doux un disque D_1 , exactement construit comme le fond D_2 de la cuve C_2 .

Ainsi, quand D_1 est entré dans C_2 , la membrane M sépare les deux chambres: la chaude δ_2 et la froide δ_1 (*fig. 6*).

Il faut maintenir les lames liquides, que nous plaçons verticalement par raison de commodité, à une tempéra-

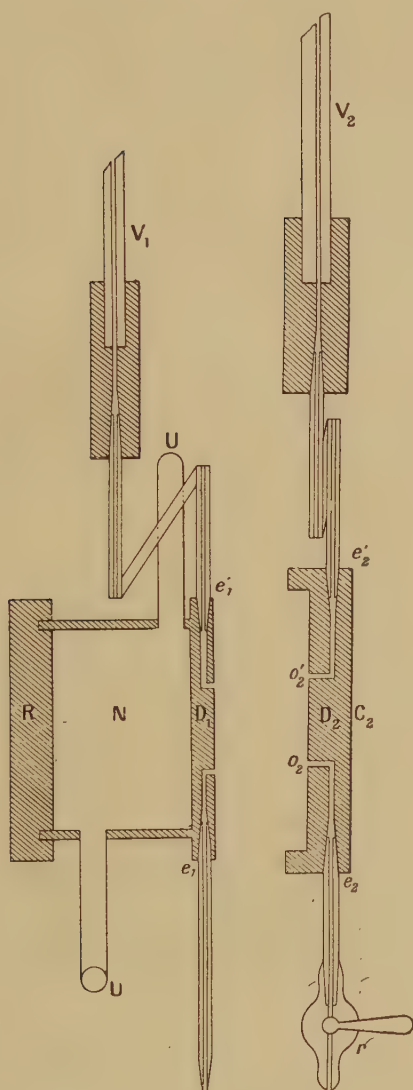


Fig. 6.

ture constante. Aussi, le disque D_1 est constamment baigné par un courant d'eau de la Ville circulant par les tubulures u dans le cylindre de nickel N coulé d'une seule pièce avec le disque D_1 et dont le fond extérieur R est rendu solidaire de D_1 au moyen de trois vis à écrous.

Le disque D_2 est porté à une température constante au moyen d'un bain de sable chauffé par un courant électrique, traversant une résistance noyée dans le sable. Pour réaliser cette résistance, on enroule (*fig. 7*) un fil

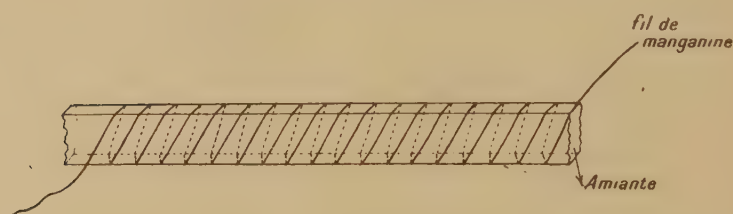


Fig. 7.

de manganine ou de nickel sur une bande d'amiante (épaisseur, 2mm ; largeur, 12mm ; longueur, 1m); les spires sont distantes d'environ 2mm ; puis, on enroule la bande en spirale après l'avoir garnie de deux feuilles de toile d'amiante très minces, de manière à éviter les contacts.

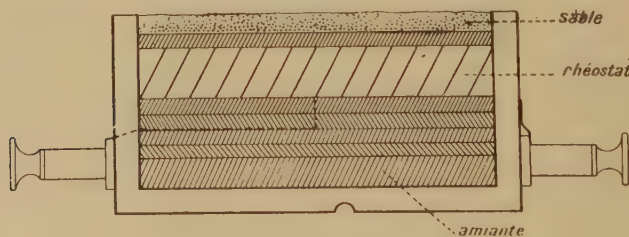


Fig. 8.

On a ainsi une sorte de disque résistant (résistance très voisine de 30 ohms) qu'on place (*fig. 8*) dans un vase en terre poreuse (diamètre intérieur, 80mm ; profondeur, 40mm),

après avoir mis au fond, pour donner de l'élasticité, cinq rondelles d'un carton épais d'amiante. Pour répartir uniformément la chaleur, le rhéostat est surmonté d'une autre rondelle de carton d'amiante, puis, d'un disque de sable faisant corps avec l'appareil (pour cela, on agglomère du sable avec du collodion très dilué).

Enfin, il faut suivre les phénomènes de thermo-diffusion; pour cela, dans chaque ouverture e'_1 et e'_2 pénètre un tube de nickel conique (diamètre extérieur, 3^{mm}; diamètre intérieur, 1^{mm}) enroulé en spirale pour lui donner de l'élasticité. Nous employons toujours le système de réunion par cônes mâle et femelle de façon à éviter la soudure. A l'autre extrémité de ces deux tubes de nickel se fixent deux manchons du même métal qui portent les tubes de verre V_1 et V_2 qui communiquent respectivement avec δ_1 et δ_2 .

V_1 et V_2 sont scellés dans les manchons de nickel au moyen d'un ciment à la litharge et à la glycérine qui résiste parfaitement à l'eau et aux liquides organiques. Ils sont courbés à angle droit à environ 0^m,10 du canon et présentent une partie horizontale de 0^m,60 de longueur qui porte une graduation en millimètres. Les capacités respectives de V_1 et V_2 sont de 0^{cm³},560 et 0^{cm³},583; ces capacités différant peu, le frottement de la colonne liquide restent sensiblement constants.

Quant aux ouvertures e_1 et e_2 des disques D_1 et D_2 , elles portent chacune un tube rectiligne de nickel muni d'un robinet et par lequel on injecte le liquide lorsque la membrane est en place (voir § 16).

15. APPAREILS ACCESSOIRES. — *a. Étrier.* — Les disques D_1 et D_2 et le bain de sable sont rendus solidaires par l'intermédiaire d'une sorte d'étrier triangulaire, formé de deux plaques de laiton (épaisseur, 3^{mm}; côté, 125^{mm}) reliées entre elles par trois tiges également en laiton. L'une d'elles

porte une vis munie à son extrémité d'une rondelle épaisse L de même métal dans laquelle la vis peut tourner; L sert à répartir la pression sur le fond R de l'appareil.

b. Injecteur. — Pour introduire le liquide dans les chambres δ_1 et δ_2 , on opère par pression, en se servant d'un injecteur tout en verre et nickel.

Le réservoir à liquide R_1 (fig. 9) et la chambre à compres-

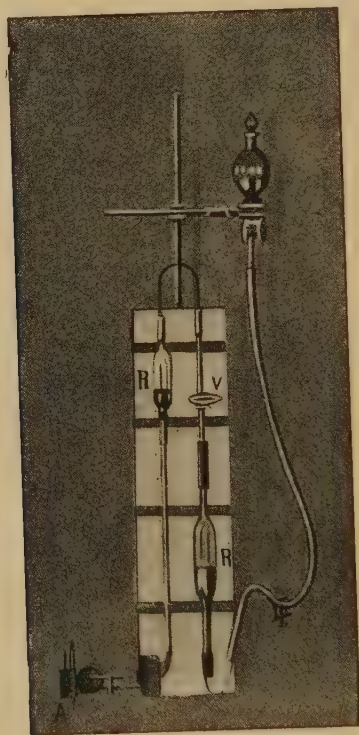


Fig. 9.

sion R_2 sont constitués par la partie renflée d'une pipette. Leurs capacités respectives sont de 50cm^3 et 100cm^3 , et la pression variable qu'on peut exercer est au maximum $\frac{2}{3}$ d'atmosphère. Un robinet v à trois voies, intercalé entre R_1

et R_2 permet de mettre la chambre à liquide en communication soit avec R_2 , soit avec l'extérieur, c'est-à-dire de comprimer ou de décompresser le liquide.

R_1 est muni, à sa partie inférieure, d'un tube de nickel sur lequel on fixe en A les tubes de communication a et b avec l'appareil à thermo-osmose qu'il s'agit de remplir. a et b également en nickel forment une boucle pour diminuer la rigidité du système; ils sont terminés par des cônes qui viennent s'ajuster dans les robinets.

Pour avoir des tubes plus élastiques, bien qu'inattaquables par les alcools, on peut utiliser des tubes de gélatine obtenus de la façon suivante :

Une tige de nickel de 1^{mm} de diamètre est vaselinée très légèrement, puis trempée dans une solution de gélatine à 25 pour 100; on la retire, et lorsque, par rotation, la couche de gélatine est devenue uniforme, on laisse sécher. L'opération recommence jusqu'à ce que le tube ait atteint une épaisseur suffisante, 2^{mm} par exemple; c'est alors que la gélatine est formolisée. 48 heures après, on détache la tige de nickel en exerçant une légère torsion.

Les tubes ainsi obtenus sont assez élastiques et résistent parfaitement à une pression d'une atmosphère.

L'intérieur est lavé à la benzine pour faire disparaître l'excès de vaseline.

Mesure des pressions. — Pour mesurer la pression p , qui correspond à la différence de température $\Delta T = T_2 - T_1$, on remplace le tube de verre vers lequel se dirige le courant liquide, par un tube H de nickel terminé en cône et muni d'un écrou E. H met l'appareil en communication avec un manomètre constitué par un cylindre de verre (diamètre, 20^{mm}) M, qui est muni à ses deux extrémités de deux ajutages P et Q en fer (*fig. 10*); Q est à la partie inférieure et se prolonge par un tube capillaire S recourbé deux fois à angle droit.

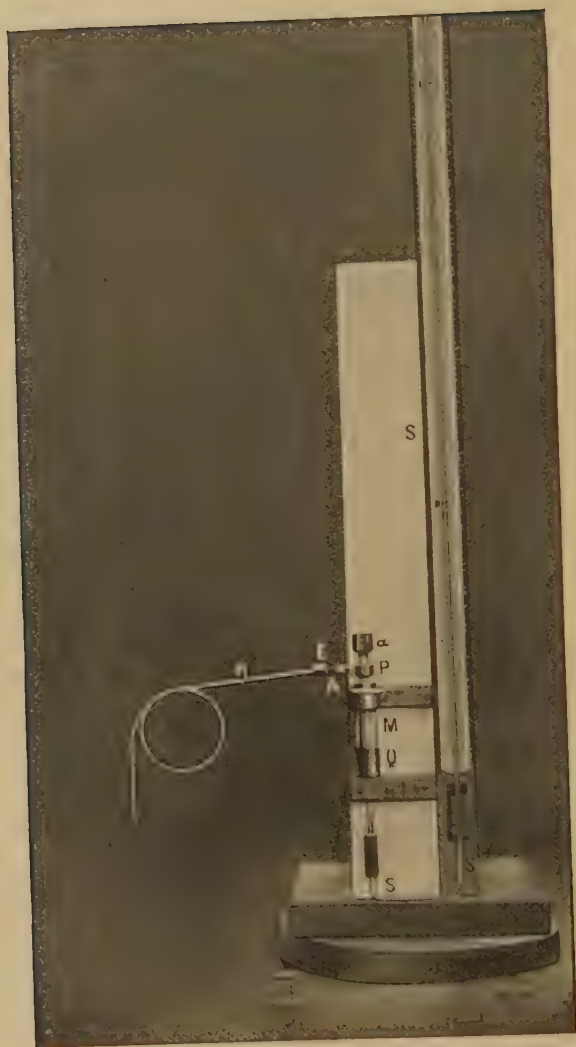


Fig. 10.

P porte deux tubulures, l'une α à la partie supérieure et l'autre β sur le côté. β porte le cône en creux dans lequel vient s'engager H et au moyen de l'écrou E, on assure l'étanchéité du système.

Pour mesurer p , on verse d'abord dans M du mercure qui pénètre également dans S. Par H, on fait arriver le liquide sur lequel portera l'expérience et lorsque M est rempli, on ferme α . On mesure la dépression capillaire, on suit l'ascension du mercure dans le tube S et la dénivellation en M. La différence des deux niveaux corrigés de la dépression capillaire donne p .

Quelquefois, on remplace le mercure par le liquide en expérience et l'on attend que l'équilibre s'établisse. Ce dernier procédé est très long, car il faut quelquefois 10 heures avant que l'équilibre ne soit atteint.

16. MARCHE D'UNE EXPÉRIENCE. — La membrane est imbibée pendant un temps qui dépend à la fois et du liquide employé et de la nature de la membrane. On la place sur le disque de caoutchouc qui garnit le fond de la cuve C_2 ; on rapproche D_1 de D_2 , les tubes e'_1 et e_1 s'engagent dans des encoches faites dans C_2 . L'absolue fixité de la membrane est assurée par la présence de deux rondelles de toile métallique en nickel dont l'épaisseur est presque égale à celle des disques de caoutchouc. Les cuves C_1 et C_2 sont rendues solidaires du bain de sable au moyen de l'étrier. L'appareil ayant son axe horizontal, les tubes de verre V_1 et V_2 sur lesquels on fait les mesures sont alors mis en place.

A l'aide d'un trusquin, on rend V_1 et V_2 horizontaux. De cette façon, la différence de pression hydrostatique entre les deux chambres liquides reste constante.

On injecte le liquide, préalablement bouilli, pour le débarrasser de la plus grande partie de l'air qu'il contient. On provoque plusieurs variations brusques de la pression

afin de chasser les bulles d'air. Sans cette précaution, celles-ci viennent former des chapelets dans les tubes capillaires V_1 et V_2 , toute lecture devient impossible, quelquefois même l'expérience s'arrête.

Les tubes remplis, on laisse égoutter, par les robinets de nickel, le liquide jusqu'au moment où les ménisques ont pris une position convenable. Si le courant liquide est en sens inverse de la chute de température, V_1 a son axe à 2^{cm} au-dessus de V_2 , la différence de température tendant à diminuer cette pression, puisque une partie du liquide diminue de densité. Si, au contraire, le courant a lieu du liquide chaud vers le liquide froid, V_1 n'est qu'à 8^{mm} au-dessus de V_2 .

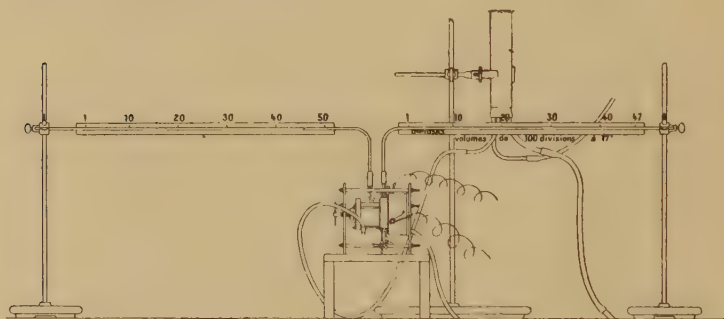


Fig. 11.

A tube par lequel arrive le courant d'eau; N niveau constant;
 V_1 et V_2 tubes gradués.

Par une expérience faite à blanc, c'est-à-dire sans chauffer, on s'assure de l'étanchéité de l'appareil. On fait alors circuler l'eau froide dans le réservoir N et l'on fait passer le courant électrique.

Au bout de trois quarts d'heure, le régime permanent est atteint, ce que l'on constate en s'assurant que le volume de liquide absorbé d'un côté est égal au volume du liquide qui a passé de l'autre côté. La position des ménisques est repérée tous les quarts d'heure.

La mesure des débits conduit plus facilement à un résultat que la mesure de la pression qui, nous le verrons, n'est pas stable.

Enfin, pour mesurer le débit, à diverses pressions, on utilise une série de tubes verticaux recourbés à l'extrémité supérieure. Le liquide qui s'écoule pendant un temps déterminé est recueilli dans un tube à essai d'un diamètre peu supérieur à celui du tube capillaire et recouvert d'un disque de mica pour empêcher l'évaporation; le liquide recueilli est pesé.

ÉTUDE DES MEMBRANES.

17. Au point de vue du phénomène de thermo-diffusion, les membranes se classent, comme en osmose, en deux catégories :

a. Les membranes *actives* (gélatine, viscosse) pour lesquelles un courant prend naissance lorsqu'on crée une différence de température entre les deux masses du liquide qui baignent ses deux faces;

b. Les membranes *inactives* (terre poreuse, collodion,...) pour lesquelles le phénomène n'a pas lieu.

Pour les membranes actives, la thermo-diffusion présente toutes les allures d'un phénomène osmotique, la différence de température entre les deux faces de la cloison jouant le rôle de la différence de concentration. La pression nécessaire pour arrêter le phénomène peut être considérable, de l'ordre, par exemple, de $\frac{1}{2}$ ou de $\frac{1}{3}$ d'atmosphère.

Les membranes actives se divisent à leur tour en deux groupes : 1° Pour les membranes que j'appellerai *positives*, par analogie avec l'osmose électrique (gélatine, baudruche, vessie de porc, parchemin animal), le courant va du liquide froid vers le liquide chaud, c'est-à-dire est dirigé en sens inverse de la chute de température; 2° Pour les membranes

néglatives (papier parchemin, visqueuse), le courant inverse du précédent va du liquide chaud vers le liquide froid, c'est-à-dire qu'il a même sens que la chute de température.

Pour qu'une membrane soit active, il faut qu'elle soit mouillée par le liquide. Ainsi, aucun phénomène n'a lieu si l'on prend comme membrane une feuille d'arbre sur laquelle le liquide glisse. Cette condition nécessaire n'est pas suffisante. On observe, en outre, qu'on peut amener une membrane primitivement active à devenir inactive, et réciproquement (§ 33).

CHAPITRE I.

Membranes positives.

GÉLATINE.

18. PRÉPARATION DE LA MEMBRANE. — Pour faire des membranes, j'ai utilisé les gélatines suivantes :

1^o La gélatine connue dans le commerce sous le nom de *papier glace* et vendue sous la forme de feuilles de 1^m de long et de 50^{cm} de large. Les deux échantillons que j'ai utilisés avaient les épaisseurs moyennes respectives de 0^{mm},37 et 0^{mm},19;

2^o La gélatine Coignet (de Lyon) très transparente ;

3^o La gélatine Drescher dure.

Ces deux dernières espèces de gélatine sont employées en photographie dans la fabrication des plaques.

Mais comme l'industrie les livre sous forme de feuilles mamelonnées, il faut fabriquer soi-même des membranes planes.

Pour cela, dans 200^g d'eau, on immerge pendant 1 heure 20^s de gélatine choisie dans les parties les plus homogènes des feuilles, puis on dissout à chaud et on coule

sur une glace 18×24 , très légèrement talquée pour éviter l'adhérence; la glace constitue le fond d'une cuve dont les bords sont formés par une bande de collodion ou de papier parchemin; après dessiccation, les membranes obtenues ont une épaisseur moyenne de $0^{\text{mm}},40$. Pour que la gélatine résiste à la chaleur, avant de couler on peut ajouter à 100^{g} de gélatine 10^{g} de formol en solution aqueuse à 20 pour 100.

En augmentant la proportion de formol, on rend difficile la coulée de la plaque (A. et L. LUMIÈRE, *Revue trimestrielle des travaux de recherches*, fasc. 14); c'est pourquoi nous avons rarement utilisé le procédé précédent, car il est plus commode, au point de vue manipulation, pour insolubiliser la membrane, de la laisser séjourner 1 heure dans une solution de formol à 20 pour 100. Pour insolubiliser le papier glace du commerce, j'ai quelquefois employé également le tannin et le bichromate de potassium, auquel cas il faut ensuite insoler la plaque.

19. NATURE CHIMIQUE DE LA MEMBRANE (*Papier glace*).

— *a. Substances organiques.* — Cette gélatine donne la réaction du biuret et aussi, plus faiblement, la réaction xanthoprotéique. Le papier glacé donne fortement la réaction de Millon (groupement tyrosine) que ne donne point, d'après Arthus (*Chimie physiologique*), la gélatine pure. La présence de ces substances protéïdes est confirmée par le précipité obtenu par le réactif d'Esbach (acétopicrique).

Si le papier glace n'est pas de la gélatine pure, cela peut tenir à ce que la gélatine a été purifiée en employant de l'albumine, soit à ce que cette gélatine ait été obtenue en partant de tissus cartilagineux et qu'il y soit resté des mucines qui, elles, donnent la réaction de Millon et sont précipitées de leur solution neutre, par l'acide acétique.

La gélatine Coignet a donné les mêmes réactions.

b. Substances minérales. — Le papier glace calciné m'a fourni les nombres suivants :

	Poids rapporté à 100 ^g de gélatine.
Cendres totales.....	1,004
Cendres solubles.....	0,69

Les cendres contenaient comme métaux : du calcium, du magnésium, du potassium et du sodium à l'état de phosphates, sulfates et traces de chlorures.

Le potassium provenait probablement de l'alun ajouté au papier glace pour diminuer sa fusibilité, et une partie de la chaux peut provenir des eaux de blanchiment.

20. *Influence de la formolisation.* — Un échantillon de papier glace, tel que le livre le commerce, d'une épaisseur moyenne de 0^{mm}, 19, sur lequel j'ai mesuré à 18° l'imbibition par la méthode de Flusin (thèse de doctorat 1907), m'a fourni les nombres suivants, rapportés à 100^g de gélatine :

Durée de l'imbibition.	Poids d'eau absorbé.
1 ^h	165 ^g
3 ^h	383 ^g
10 ^h	422 ^g
24 ^h	456 ^g

Un échantillon identique au précédent, mais qui a séjourné 48 heures dans une solution de formol à 50 pour 100 a donné à 18° :

Durée de l'imbibition.	Poids d'eau absorbé (100 ^g gélatine).
1 ^h	105 ^g
4 ^h	112 ^g

Ces résultats nous montrent que le formol, à mesure qu'il diminue la fusibilité de la gélatine, diminue aussi sa perméabilité.

En prolongeant l'action du formol, la membrane devient

complètement inactive. On obtient le même résultat en insolubilisant la gélatine par le bichromate de potassium. De plus, la membrane fortement tannée ou formolisée perd son élasticité et quand on veut assurer l'étanchéité de l'appareil, elle se découpe, suivant une circonférence correspondant aux chambres.

Pour avoir des échantillons identiques au point de vue hygroscopique, toutes les membranes sont desséchées et conservées dans le vide sulfurique d'où elles ne sortent qu'au moment de leur emploi.

21. THERMO-DIFFUSION DANS LE CAS DE L'EAU. — Pour faire une expérience, on immerge dans l'eau, et pendant 3 heures, la gélatine insolubilisée par l'un des procédés que nous avons indiqués, puis on monte la membrane dans l'appareil. Avec une membrane (papier glace 0^{mm},35 d'épaisseur), la différence de température étant de 84° entre les deux disques de laiton, les résultats obtenus sont les suivants :

Temps en minutes.	Position du ménisque tube V ₂ .	Vitesse d'avancement rapportée à 5 minutes.
0.....	141	
5.....	176	35
10.....	213	37
15.....	247	34
20.....	282	35
25.....	317	35
30.....	348	31
35.....	383	35
40.....	420	37
45.....	457	37
50.....	493	36
.....		
110'.....	913	38
115'.....	951	34
120'.....	985	
Débit moyen.....		35,1.

Les variations observées dans la vitesse d'avancement tiennent en grande partie à ce que le ménisque avance par à-coups, mouvement sensible surtout avec l'appareil à chaudière. Ainsi, vient-on à peine de faire une lecture que parfois le ménisque avance brusquement de 1^{mm} . Toutefois, nous constatons que le débit est sensiblement constant, les écarts étant de l'ordre du $\frac{1}{10}$.

On peut aussi vérifier la constance du débit en mesurant la durée de formation des gouttes qui s'écoulent du tube V_2 en relation avec la chambre chaude. Cette durée a pour valeur moyenne $3^{\text{m}}12^{\text{s}}$, pour minimum $3^{\text{m}}2^{\text{s}}$ et pour maximum $3^{\text{m}}20^{\text{s}}$. L'approximation est encore environ $\frac{1}{10}$.

22. REMARQUE. — Si l'expérience dure longtemps, les irrégularités dans les débits s'accroissent. Avec une membrane de papier glace (épaisseur $0^{\text{mm}},19$) et pour laquelle la vitesse d'avancement (5^{m}) était 51 , on obtient, au bout de 6 heures, les nombres suivants :

Temps en minutes.	Position du ménisque tube V_2 .	Vitesse d'avancement rapportée à 5 minutes.
170.....	286	
175.....	340	54
180.....	398	58
185.....	446	48
190.....	502	56
195.....	540	38

Cela tient à ce que la gélatine, même formolisée, n'est pas rigoureusement insoluble; une partie se dissout dans le liquide qui devient de plus en plus visqueux.

Des expériences précédentes du paragraphe 21, il résulte que, sous l'influence de la différence de température $T_2 - T_1$, de l'eau passe d'un niveau h relatif au tube V_1 à un niveau supérieur relatif au tube V_2 . Tout se passe comme s'il y avait une aspiration en sens inverse de la chute de température. Exerçons une pression p , dirigée

du liquide chaud vers le liquide froid et cherchons pour quelle valeur de p le phénomène cessera.

23. ÉTUDE DES PRESSIONS. — Faisons l'expérience avec l'appareil à chaudière garni d'une feuille de papier glace ($0^{\text{mm}},40$), baignée par de l'eau distillée. Le courant liquide s'arrête lorsque la pression est $p=3^{\text{m}},59$ d'eau.

Toutefois, ce n'est pas un équilibre stable comme dans le cas où l'on a une solution de sucre, séparée de l'eau par une membrane semi-perméable; ici, la pression p s'établit, reste fixe seulement de 20 à 30 minutes, puis redescend lentement.

La durée de fixité est d'ailleurs variable; nous l'avons vue rester quelques heures sensiblement constante avant de décroître.

Nous venons de nous rendre compte statiquement de l'existence de p , nous pouvons arriver à la même conclusion en opérant dynamiquement. On mesure les masses de liquide $m_1, m_2, \dots$; débitées par l'appareil à diverses pressions $p_1, p_2, \dots$, pendant un même temps t . De la relation entre m et p on déduit la valeur de p_0 pour laquelle m est nul. Ce procédé dynamique a d'ailleurs été employé en osmose par A. Berkeley et Hartley dans leur travail sur les membranes semi-perméables (*Proceedings of the Royal Society*, t. 82, 1909, p. 271).

Les nombres suivants sont relatifs à une membrane de gélatine Coignet (épaisseur, $0^{\text{mm}},2$) en contact avec de l'eau distillée.

Pression p exprimée en mm. d'eau.	Masse débitée observée.	($t = 1$ heure) calculée.
50.....	^{mmg} 334	331
148.....	310	304
274,5..	272	268
462.....	220	216
684.....	156	153,5
822.....	112	115

L'expression de m en fonction de p peut se mettre sous la forme

$$m = 345 - 0,28 p$$

ou

$$m = 0,28 (1235 - p).$$

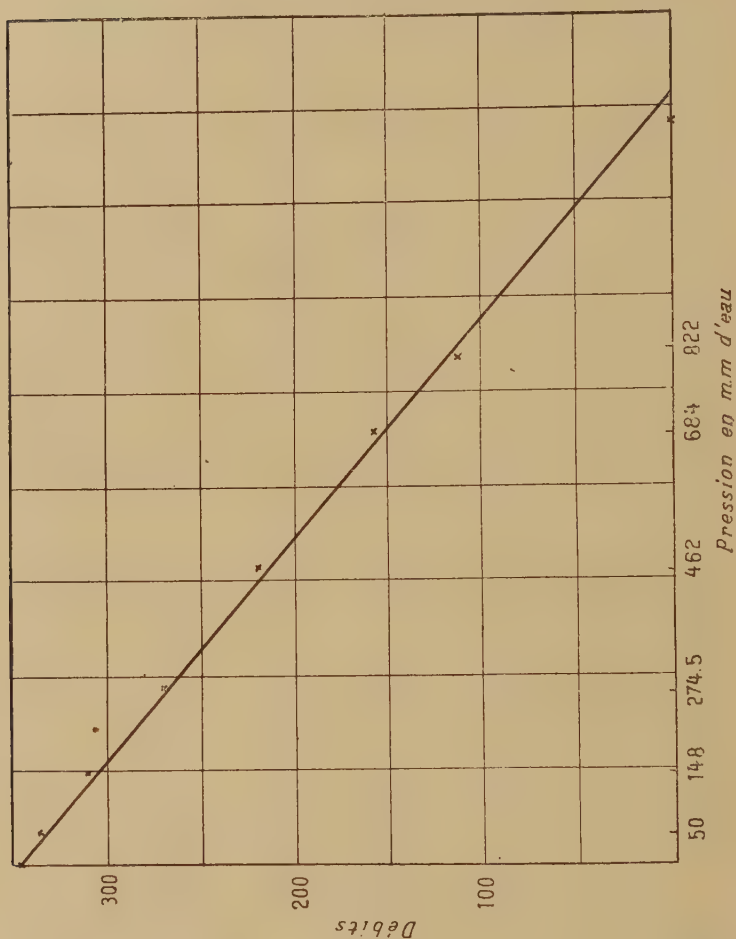


Fig. 12.

Ainsi donc, pour la valeur $p = p_0 = 1235$, le courant liquide doit cesser. L'expérience directe a donné 1182. L'approximation est de $\frac{1}{20}$ (fig. 12).

24. DIOSMOSE. — Par analogie avec l'osmose, on peut se demander si, au courant qui va du liquide froid vers le liquide chaud, ne se superpose pas un courant de sens inverse analogue à la diosmose. Pour nous en rendre compte, procédons de la manière suivante :

Le tube horizontal V_2 en relation avec la chambre chaude, est réuni à un second tube AB qui nous servira de récipient. Aussi, il est d'abord recourbé, puis vertical en B. On monte l'appareil comme pour une expérience ordinaire, et lorsque le liquide arrive en A et que toutes les bulles d'air sont chassées, on remplit A avec une solution de vert en cristaux (sulfate du tétréthylédipara-amidotriphénylcarbinol $C^{27}H^{34}N^2SO^4$). On fait arriver cette solution au contact de la membrane en ouvrant le robinet r (fig. 6); on en laisse écouler à peu près dix fois le volume de l'appareil et l'on amène le ménisque dans V_2 à une position convenable. On enlève le tube A, on chauffe et, au bout de 6 heures, on constate que le liquide de V_2 présente à l'arrière une partie complètement décolorée, ce qui montre l'arrivée d'eau dans la chambre chaude.

Quant au liquide de la cellule froide, on le recueille, on l'évapore et le résidu est traité par l'acide chlorhydrique pour déceler la présence du colorant; aucune coloration vert jaunâtre ne se manifeste, le vert en cristaux n'a donc pas pénétré dans la cellule froide, il ne semble pas y avoir diosmose. Mais, comme la gélatine fixe par adsorption certaines substances, cette expérience n'est pas très probante. Mais nous verrons, à propos du parchemin végétal, comment la conclusion en a été confirmée (§ 60).

25. CAS DES SOLUTIONS. — Des expériences analogues à celles réalisées avec l'eau ont été faites avec des solutions salines (chlorures de potassium, sodium et lithium), à diverses concentrations 3 pour 100, 6 pour 100, et 15 pour 100. Il est bien entendu que la concentration initiale

est la même des deux côtés. Dans les limites de l'expérience, le débit, comme pour l'eau, reste sensiblement constant. La concentration du liquide chaud à la fin de l'expérience est toujours inférieure à celle du liquide initial. Dans le cas d'une solution de sucre, le titre de la solution primitive étant de 11,59, la concentration de la solution chaude est tombée, après 5 heures d'expérience, à 11,12. Le phénomène de Soret qui se produit silencieusement dans l'expérience de Soret semble donc avoir ici une grande rapidité.

En réalité, comme nous le verrons (§ 37) pour les autres membranes, dans le cas de la solution de glucose, il y a transport en bloc de la solution. La différence de concentration observée provient d'un phénomène d'adsorption. En effet, le liquide est obligé de filtrer à travers la gélatine où il y a fixation d'une partie du sucre.

Une expérience directe permet de vérifier la fixation du sucre par la paroi. Faisons filtrer à travers de la gélatine coulée sur de la percale une solution de glucose dont 13^{cm^3} sont nécessaires pour réduire 10^{cm^3} de liqueur de Fehling. La concentration de la solution qui passe tout d'abord a diminué. Il en faut 14^{cm^3} pour réduire 10^{cm^3} de liqueur de Fehling. La différence de concentration des deux solutions initiale et filtrée est donc environ de $\frac{1}{13}$, c'est-à-dire de l'ordre des différences observées dans les expériences précédentes.

BAUDRUCHE.

26. NATURE DE LA MEMBRANE. — Elle provient du cœcum du bœuf ou du mouton. En général, elle est constituée par le segment intestinal lui-même; mais, après dessiccation et brossage énergique, la muqueuse et la sous muqueuse tombent et il ne reste que la musculuse et la séreuse. L'épaisseur de la baudruche que j'ai utilisée étant

0^{mm},02, il ne restait probablement que la tunique péritonéale.

27. EXPÉRIENCE AVEC L'EAU. — Comme on imbibe la membrane avant de la monter dans l'appareil, il est nécessaire pour qu'elle ne se recroqueville pas, lorsqu'on la sort de l'eau, de la soulever en la maintenant avec une couronne de mica de $\frac{1}{10}$ de millimètre d'épaisseur et dont le diamètre intérieur est égal à celui des cellules δ_1 et δ_2 et c'est l'ensemble de la couronne et de la membrane qu'on introduit dans l'appareil.

Les nombres suivants sont relatifs à une épaisseur de baudruche (appareil à chaudière).

Temps en minutes.	Position du ménisque, tube V ₂ .	Vitesse d'avancement rapportée à 15 minutes.
0.....	121	
15.....	165	44
30.....	208	43
45.....	251	43
60.....	298	47
75.....	343	45
90.....	388	45
105.....	432	44
120.....	479	47
135.....	525	46
150.....	569	44
Moyenne.....		44,8.

L'écart entre les vitesses extrêmes est de $47 - 43 = 4$.

Le débit est donc constant à $\frac{4}{44}$, c'est-à-dire à $\frac{1}{11}$ près.

VESSIE DE PORC.

28. PRÉPARATION DE LA MEMBRANE. — Avant d'utiliser la membrane, je lui ai toujours fait subir la préparation indiquée par Flusin (*Thèse de doctorat*, 1907) et l'expé-

rience a montré, comme nous le verrons (§ 30), l'utilité de ce mode opératoire si l'on veut obtenir des résultats comparables entre eux.

La vessie sèche est découpée en disques d'environ 40^{mm} de diamètre, en rejetant toutes les parties qui ne semblent pas homogènes et en particulier celles où se trouvent les vaisseaux sanguins. Les morceaux provenant d'une même vessie sont dégraissés par un séjour de 48 heures dans l'éther, renouvelé deux fois pendant cet intervalle de temps. Lorsqu'ils sont secs, on les conserve dans le vide sulfurique.

29. NATURE DE LA MEMBRANE. — 1^o *Au point de vue histologique.* — Les parois de la vessie sont constituées par une couche adventice, une musculieuse disposée sur trois plans et une muqueuse formée, elle aussi, de trois couches : un tissu conjonctif, un chorion et un épithélium épais.

Les deux faces de la membrane sont donc histologiquement différentes ; c'est pourquoi Matteucci et Cinia (*Annales de Chimie et Physique*, 1845, p. 78), en opérant sur des membranes fraîches, ont trouvé pour l'osmose simple, qu'en général la vitesse de passage était plus grande quand le courant principal allait de la face interne vers la face externe.

En thermo-diffusion, les variations de la vitesse v d'avancement, selon que l'une ou l'autre face est baignée par le liquide froid, sont en général négligeables : pour une différence de température de 83° entre les deux disques D_1 et D_2 , la variation de v n'a été que de $\frac{1}{8}$. Néanmoins, pour être toujours dans les mêmes conditions, j'ai placé dans les expériences la face externe vers le liquide froid.

2^o *Au point de vue chimique.* — Une analyse très complète des substances de la vessie de porc solubles dans l'eau et dans l'alcool méthylique a été faite par Flusin (*Thèse de doctorat*, 1907). Nous en citerons les conclusions.

a. Substances solubles dans l'eau. — Si l'on épuise à froid par l'eau distillée privée d'acide carbonique la vessie de porc dégraissée et séchée, par le procédé indiqué (§ 28), on obtient une solution jaunâtre, légèrement opalescente qui renferme les produits suivants :

	Pour 100 ^g membrane.	Pour 100 ^g extrait.
	g	g
Extrait sec.....	12,90	100
Matières albuminoïdes.....	2,50	19,61
Nucléo-albumines.....	0,47	3,64
Albumines.....	2,05	15,89
Bases xanthiques et créatiniques.	8,08	62,63
Matières minérales.....	2,62	23,31
	13,22	102,47

La calcination de l'extrait sec donne un résidu formé de phosphates terreux (calcium, magnésium) et de phosphates, sulfates et chlorures alcalins.

Ces sels sont, en effet, les constituants minéraux des tissus musculaires et conjonctifs.

b. Substances solubles dans l'alcool méthylique. — La vessie de porc abandonnée à l'alcool méthylique anhydre des lécithines avec un peu de phosphates et chlorures alcalins.

Les quantités de substances rapportées à 100^g de membrane sèche sont :

Partie insoluble dans l'éther (sels minéraux) ..	4 ^g ,44
Partie soluble dans l'éther (lécithines).....	4 ^g ,19

Remarque. — Les chiffres ci-dessus ne sont qu'une moyenne de résultats provenant de plusieurs analyses.

30. THERMO-DIFFUSION DANS LE CAS DE L'EAU. — Pour faire une expérience, on immerge dans l'eau et pendant 1 heure le disque Δ de vessie de porc, puis, on le

monte dans l'appareil. La différence de température entre les deux disques D_1 et D_2 étant $80^{\circ},5$, les résultats obtenus sont les suivants (épaisseur de la membrane imbibée, $0^{\text{mm}},29$) :

Temps en minutes.	Position du ménisque, tube V_2 .	Vitesse d'avancement	
		15 minutes.	heures.
0.....	165		
15.....	171	6	
30.....	177	6	
45.....	182	5	
60.....	187	5	22
75.....	193	6	
90.....	198	5	
105.....	204	6	
120.....	210	6	23
135.....	215	5	
150.....	220	5	
165.....	226	6	
180.....	232	6	22
195.....	238	6	
210.....	244	6	
225.....	249	5	
240.....	254	5	22

Nous retrouvons ici le résultat obtenu pour la gélatine et la baudruche. Dans un intervalle de temps de 4 heures, la vitesse d'avancement est constante. L'approximation est ici de $\frac{1}{20}$.

Remarque. — Remontons l'appareil en utilisant comme membrane M un morceau de vessie contiguë au disque Δ de l'expérience précédente (épaisseur de la membrane M imbibée, $0^{\text{mm}},31$; différence de température, 80°).

M n'ayant pas été dégraissée, mais le traitement ultérieur ayant été le même que pour Δ , la vitesse d'avancement v n'est plus constante; elle croît et ce n'est qu'au bout de 5 heures que le régime permanent est atteint.

Les nombres obtenus sont les suivants :

Temps en minutes.	Position du ménisque, tube V_{2^2} .	Vitesse d'avancement	
		15 minutes.	heures.
0.....	123,5		
15.....	126,5	3	
39.....	129	2,5	
15.....	132	3	
60.....	135,5	3,5	12
75.....	139	3,5	
90.....	142	3	
105.....	145,5	3,5	
120.....	149	3,5	13,5
135.....	152,5	3,5	
150.....	156	3,5	
165.....	159	3	
180.....	163	4	14
195.....	166	3	
210.....	170,5	4,5	
225.....	174	4	
240.....	178	4	15,5
255.....	182	4	
270.....	186	4	
285.....	191	5	
300.....	195,5	4,5	17,5
315.....	200,5	5	
330.....	205,5	5,5	
345.....	209	3,5	
360.....	213	4	17,5

Cette dernière expérience montre l'importance du traitement préliminaire (§ 28).

31. EXPÉRIENCE DE LONGUE DURÉE. — Pour la vessie de porc, la vitesse d'avancement n'est pas très considérable. Aussi, l'intensité i qui traverse le bain de sable étant $i = 0^{\text{amp}},72$ ($T_2 - T_1 = 60^{\circ}$ environ), le ménisque ne se déplace au maximum que de 7^{mm} par heure. On peut donc suivre les variations de la vitesse d'avancement v

pendant plusieurs jours. Les nombres qui vont suivre se rapportent à une expérience d'une durée de 6 jours,

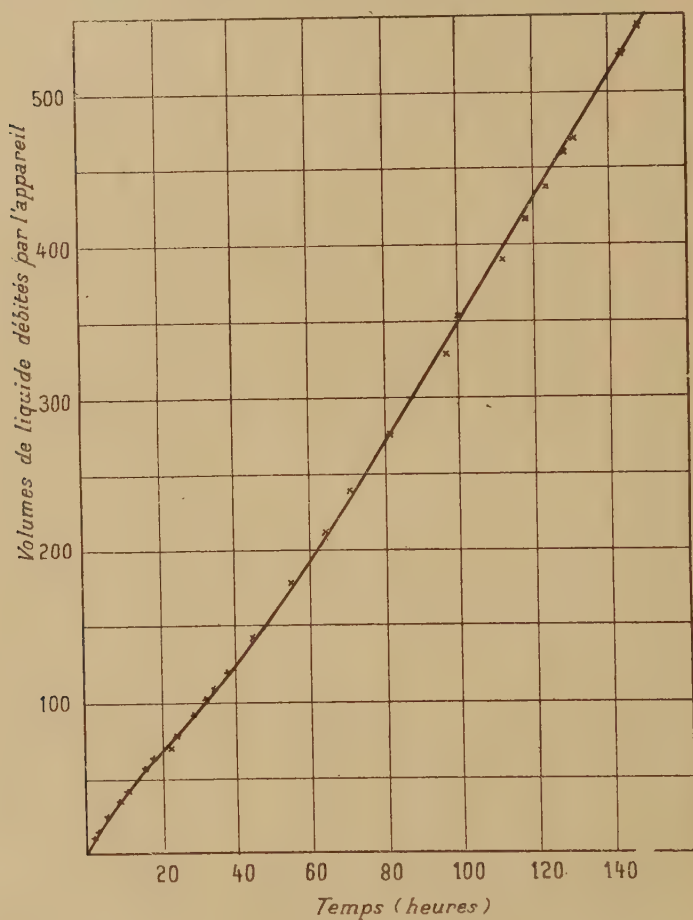


Fig. 13.

exactement 147 heures (fig. 13) (épaisseur de la membrane imbibée, 0^{mm},36) :

Temps. h	Volume débité tube V ₂ . mmg
0	
3	14,86
6	27,69
8,30	37,60
21,30	73,16
24,30	82,20
29	92,69
33	102,60
45,30	142,83
48	150,41
52	164,40
55	174,31
58	183,64
71,30	237,28
96,30	335,48
100	352,12
118	422,32
123	442,60
127	458,72
130	471,72
144	532,04
147	546,60

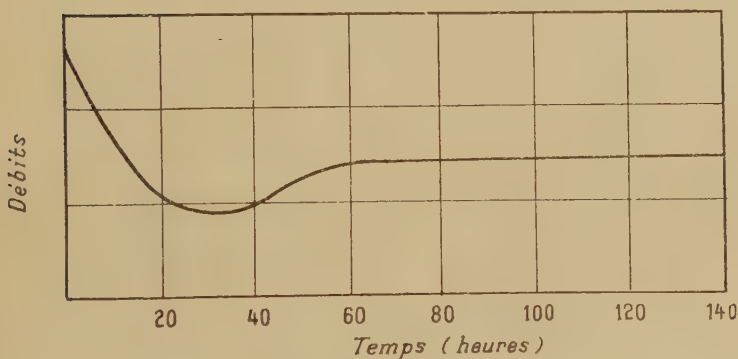


Fig. 14.

Pour nous rendre compte de l'allure de la courbe, calculons le débit moyen rapporté à 10 heures, c'est-à-dire t

étant exprimé en heures et y étant l'ordonnée de la courbe qui correspond au temps t ; formons le quotient $\frac{y_{t+10} - y_t}{10}$; nous obtenons le Tableau suivant :

Débit moyen.			
de 0 ^h à 10 ^h			$\frac{43}{10} = 4,3$
de 10 ^h à 20 ^h	70 —	43 = 27	$\frac{27}{10} = 2,7$
de 20 ^h à 30 ^h	95 —	70 = 25	$\frac{25}{10} = 2,5$
de 30 ^h à 40 ^h	124 —	95 = 29	$\frac{29}{10} = 2,9$
de 40 ^h à 50 ^h	156 —	124 = 32	$\frac{32}{10} = 3,2$
de 50 ^h à 60 ^h	193 —	156 = 37	$\frac{37}{10} = 3,7$
de 60 ^h à 70 ^h	231 —	193 = 38	$\frac{38}{10} = 3,8$
de 70 ^h à 80 ^h	270 —	231 = 39	$\frac{39}{10} = 3,9$
de 80 ^h à 90 ^h	311 —	270 = 41	$\frac{41}{10} = 4,1$
de 90 ^h à 100 ^h	351 —	311 = 40	$\frac{40}{10} = 4,0$
de 100 ^h à 110 ^h	391 —	351 = 40	$\frac{40}{10} = 4,0$
de 110 ^h à 120 ^h	431 —	391 = 40	$\frac{40}{10} = 4,0$
de 120 ^h à 130 ^h	471 —	431 = 40	$\frac{40}{10} = 4,0$
de 130 ^h à 140 ^h	514 —	471 = 43	$\frac{43}{10} = 4,3$

Cette expérience est intéressante en ce qu'elle montre que le débit d ou la vitesse d'avancement ne sont pas des constantes.

Si $d_0 = 4,3$ est la valeur initiale du débit, nous voyons que d commence par décroître, passe par un minimum

$d_m=2,4$, recommence à croître et atteint une valeur sensiblement constante (*fig. 14*).

Pour préciser la position de d_m , calculons les débits moyens, de 5 en 5 heures, entre 15 et 30 heures.

Débit moyen.

de 15 ^h à 20 ^h	70 — 57 = 13	$\frac{13}{5} = 2,6$
de 20 ^h à 25 ^h	82,5 — 70 = 12,5	$\frac{12,5}{5} = 2,41$
de 25 ^h à 30 ^h	95 — 82 = 13	$\frac{13}{5} = 2,6$

Le minimum d_m se produit donc au bout d'un temps t compris entre 20 et 25 heures. Il est très probablement dû à la cuisson.

32. REMARQUE. — Pour une même vessie, le rapport $\frac{d_m}{d_0}$ reste sensiblement constant.

Dans l'exemple précédent, $\frac{d_m}{d_0} = 1,7$.

Dans une autre expérience d'une durée de 50 heures, le Tableau des débits moyens est le suivant (épaisseur de la membrane imbibée, 0^{mm},32 ; $i = 0,72$) :

Débit moyen.

de 0 ^h à 5 ^h		$\frac{53}{5} = 10,6$
de 5 ^h à 10 ^h	98 — 53 = 45	$\frac{45}{5} = 9$
de 10 ^h à 15 ^h	135 — 98 = 37	$\frac{37}{5} = 7,4$
de 15 ^h à 20 ^h	168 — 135 = 33	$\frac{33}{5} = 6,6$
de 20 ^h à 25 ^h	200 — 168 = 32	$\frac{32}{5} = 6,4$
de 25 ^h à 30 ^h	235 — 200 = 35	$\frac{35}{5} = 7$
de 30 ^h à 35 ^h	271 — 235 = 36	$\frac{36}{5} = 7,2$

A.

4

Débit moyen.		
de 35 ^h à 40 ^h	308 — 271 = 37	$\frac{37}{5} = 7,4$
de 40 ^h à 45 ^h	346 — 308 = 38	$\frac{38}{5} = 7,6$
de 45 ^h à 50 ^h	384 — 346 = 38	$\frac{38}{5} = 7,6$

Ici, $\frac{d_m}{d_0} = 1,65$ et le minimum est encore atteint au bout d'un temps t entre 20 et 25 heures.

Dans l'expérience des 6 jours, le débit moyen des 77 dernières heures est sensiblement invariable.

Peut-on en conclure que le phénomène se prolongerait aussi longtemps qu'on maintiendrait fixe la différence de température $T_2 - T_1$? Les expériences exposées aux paragraphes suivants vont nous montrer qu'une telle déduction serait fausse.

33. THERMO-DIFFUSION DANS LE CAS DE MEMBRANES AYANT SUBI UN LAVAGE PRÉALABLE. — Dans une portion de vessie dégraissée et séchée, découpons trois membranes contiguës, M_1 , M_2 , M_3 . M_1 , après l'imbibition habituelle, est montée dans l'appareil (épaisseur de la membrane imbibée, 0,16 ; intensité du courant, 0,96 ; $\nu = 12$).

Immergeons M_2 dans l'eau distillée ; renouvelons fréquemment le liquide et, au bout de 6 heures de lavage, recommençons l'expérience (épaisseur de la membrane imbibée, 0,15 ; intensité du courant, 0,96 ; $\nu = 8$).

Une troisième expérience avec M_3 (épaisseur de la membrane imbibée, 0,17 ; $i = 0,96$) lavée pendant 12 heures, nous donne $\nu = 6$.

Des nombres obtenus, il résulte que ν diminue si l'on prolonge le lavage.

S'il en est ainsi, nous devons pouvoir, par un lavage suffisamment prolongé, rendre la membrane inactive. C'est ce que l'expérience confirme.

Partons d'une membrane de 6^{cm} de diamètre, épuisons-

la pendant 24 heures par la vapeur d'eau. M mise alors dans l'appareil donne une vitesse d'avancement v initiale très faible, et, au bout de 31 heures, le phénomène s'arrête complètement (*fig. 15*).

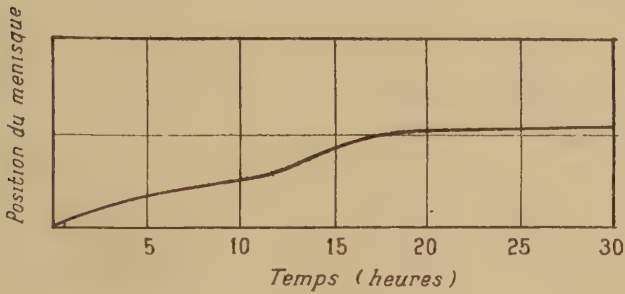


Fig. 15.

(Diamètre initial, 6^{cm}; diamètre final, 3^{cm},7; épaisseur de la membrane sèche, 0^{mm},09; épaisseur de la membrane épuisée, 0^{mm},36).

Temps. — heure.	Position du ménisque tube V ₂ .
0.....	0
1.....	4
2.....	7
3.....	10,2
4.....	12
5.....	15,5
6.....	17,5
7.....	18,5
8.....	20,5
11.....	31,5
13,30.....	37
15.....	44,5
18.....	48
20.....	51
22.....	51,5
24.....	53
25.....	54
27.....	54
30.....	54

Ainsi donc, la membrane perd son activité sous l'action d'un lavage prolongé, et ce fait nous conduit à penser que, dans le cas de l'eau, la thermo-diffusion doit être un phénomène limité. En effet, lorsque sous l'action de la différence de température, le courant liquide traverse la membrane, il lui fait subir un épuisement plus intense que celui produit par simple contact avec l'eau ou sa vapeur; mais comme, d'autre part, le débit est faible (7^mg à l'heure), on conçoit que le phénomène puisse se prolonger plusieurs jours. Donc, $T_2 - T_1$ restant constant, si, dans le cas de l'eau, il nous apparaît seulement comme probable que la thermo-diffusion est un phénomène limité, nous pouvons constater avec d'autres liquides (alcool méthylique, alcool éthylique) que la vie de la membrane a bien une durée finie.

34. EXPÉRIENCE AVEC L'ALCOOL MÉTHYLIQUE. — Comme le coefficient d'imbibition (FLUSIN, *loc. cit.*) de la vessie de porc par l'alcool méthylique est environ trois fois plus faible que le coefficient C_r relatif à l'eau, la durée de vie de la membrane ne serait-elle pas plus courte pour l'alcool méthylique que pour l'eau? L'expérience a vérifié ces prévisions. Avec une membrane d'épaisseur 0^{mm},14, le phénomène assez faible s'est arrêté au bout de 4 heures. (Alcool méthylique, 99^o,5; $i = 0,50$).

Temps. en minutes.	Position du ménisque tube V ₂ .	Vitesse d'avancement 30 minutes.
0.....	226	"
30.....	239	13
60.....	249,5	10,5
90.....	258,2	8,7
120.....	265,2	7
150.....	271	6
180.....	276	5
210.....	280	4
240.....	283,6	3,6

Avec l'alcool méthylique, la vie de la membrane n'est plus que de quelques heures et la *vitesse d'avancement décroît en progression géométrique quand le temps croît en progression arithmétique.*

En effet, formons le quotient R de deux vitesses successives ; nous obtenons les nombres suivants :

$$\begin{array}{lcl} \frac{13}{10,5} = 1,23, & \frac{7}{6} = 1,16, \\ \frac{10,5}{8,7} = 1,20, & \frac{6}{5} = 1,20, \\ \frac{8,7}{7} = 1,24, & \frac{5}{4} = 1,25. \end{array}$$

Valeur moyenne de R = 1,21.

35. EXPÉRIENCE AVEC L'ALCOOL ÉTHYLIQUE. — Le phénomène que nous venons d'observer se produit également avec l'alcool éthylique (alcool à 95°; $i = 0,72$). La vie de la membrane est d'environ 6 heures.

Temps en heure.	Position du ménisque tube V ₂ .	Vitesse d'avancement en heure.
0....	174	"
1....	183,5	9,5
2....	191,7	8,2
3....	199	7,3
4....	205,6	6,6
5....	211,6	6
6....	216,7	5,1

Si nous formons encore le rapport de R de deux vitesses successives, nous constatons que R est sensiblement constant :

$$\begin{array}{lcl} \frac{9,5}{8,2} = 1,15, & \frac{7,3}{6,6} = 1,10, \\ \frac{8,2}{7,3} = 1,13, & \frac{6,6}{6} = 1,10, \\ & \frac{6}{5,1} = 1,17. \end{array}$$

Valeur moyenne de R = 1,13.

Il résulte de ces expériences sur l'eau, sur l'alcool méthylique, l'alcool éthylique que la différence de tempé-

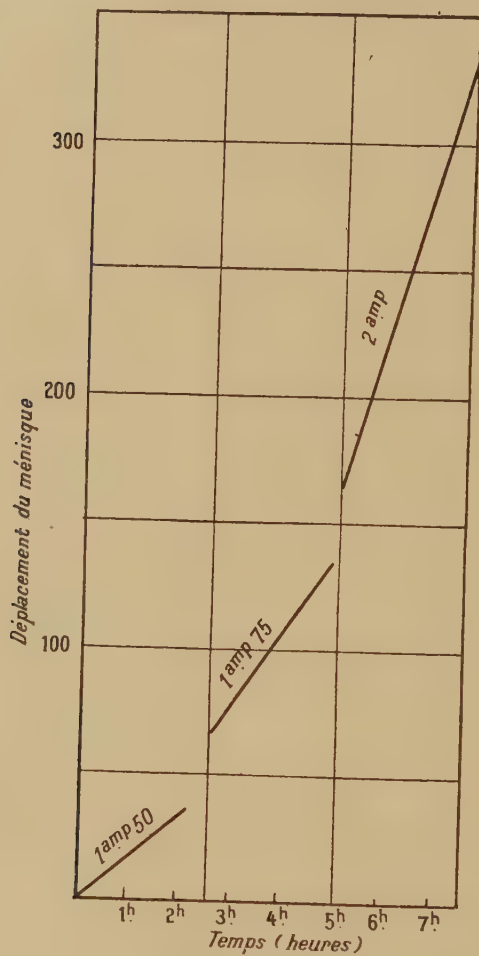


Fig. 16.

rature $T_2 - T_1$ ne se comporte pas comme une différence de potentiel fixe dans le cas de l'osmose électrique. Tout se passe comme si $T_2 - T_1$ créait une différence de concen-

tration entre les deux faces de la membrane, différence de concentration disparaissant sous l'action du courant liquide.

36. VARIATION DU DÉBIT QUAND $T_2 - T_1$ VARIE. — Partons d'une membrane (épaisseur de la membrane initiale, $0^{\text{mm}}, 24$), et provoquons une différence de température $T_2 - T_1$ ($i = 1^{\text{sup}}, 50$). Lorsque la courbe a atteint la partie rectiligne, c'est-à-dire au bout d'une trentaine d'heures, augmentons $T_2 - T_1$ ($i = 1^{\text{sup}}, 75$), puis, au bout de 4 heures, faisons croître encore $T_2 - T_1$ ($i = 2^{\text{sup}}$).

Dans ces trois cas, le volume débité par l'appareil est une fonction linéaire du temps. Les coefficients angulaires a des droites représentatives vont en croissant (fig. 16).

Lorsque

$$\begin{array}{ll} i = 1^{\text{sup}}, 50, & a = \frac{23}{4}, \\ i = 1^{\text{sup}}, 75, & a = 15, \\ i = 2^{\text{sup}}, & a = 36, \end{array}$$

comme le montre le graphique.

Ainsi donc, pour une même surface active, le débit croît en même temps que la différence de température $T_2 - T_1$.

37. ÉTUDE DES PRESSIONS. — Pour étudier la pression qui correspond à une différence de température $T_2 - T_1$ λ_0 , entre les deux disques D_1 et D_2 , opérons sur une membrane lorsque son débit est devenu constant et laissons la pression s'établir graduellement, par le fait même du débit de l'appareil. Les nombres obtenus sont les suivants (fig. 17) :

Temps en minutes.	Pression p mm. d'eau.
0.....	73
19.....	104
29.....	135
41.....	153
58.....	170
75.....	207
88.....	230
108.....	258
135.....	268, 2
146.....	285
165.....	303
194.....	317
206.....	331
220.....	343
233.....	352
246.....	360
256.....	366
280.....	376
302.....	383

et arrivé à cette valeur 383, p cesse de croître.

Cherchons si, comme pour la gélatine, nous pouvons déterminer un nombre p_0 tel que, m représentant la masse de liquide débitée par l'appareil à la pression p pendant l'unité de temps, on ait la relation

$$(1) \quad m = a(p_0 - p),$$

a étant une constante.

Remarquons tout d'abord que, par le mécanisme même de l'établissement de la pression,

$$(2) \quad dm = K dp,$$

puisque c'est le liquide lui-même qui produit l'accroissement de pression pendant le temps dt .

Par suite, si la relation (1) est vérifiée, la masse de liquide débitée par l'appareil est

$$dm = a(p_0 - p) dt,$$

ce qui peut s'écrire, d'après la relation (2),

$$dp = b(p_0 - p) dt$$

ou

$$\frac{dp}{dt} = b(p_0 - p),$$

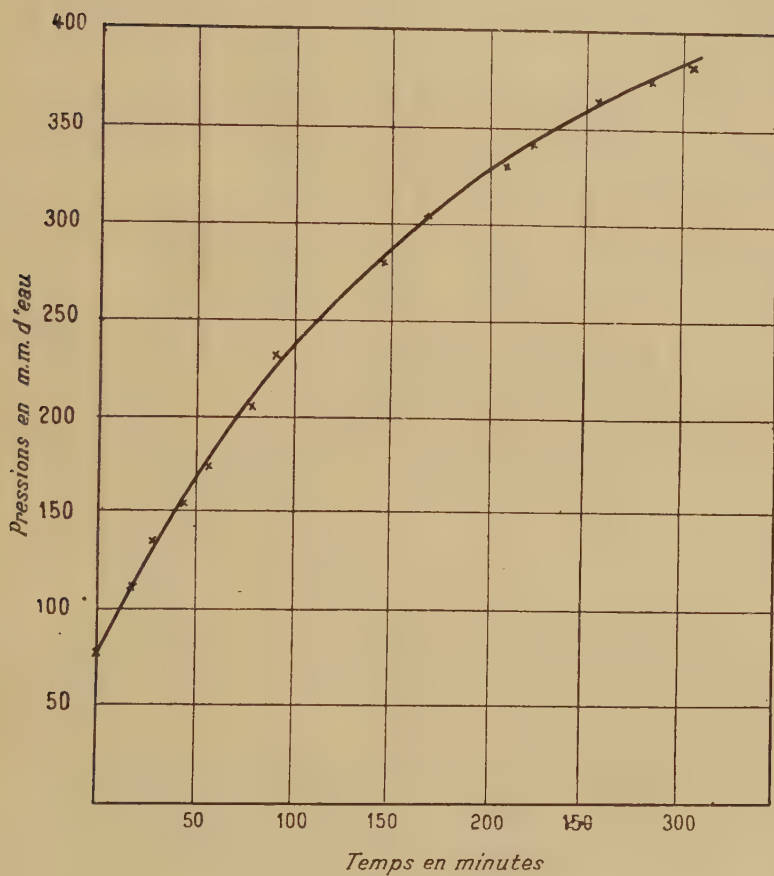


Fig. 17.

c'est-à-dire que

$$\frac{\frac{dp}{dt}}{p_0 - p} = \text{const.}$$

A condition de prendre $p_0 = 424$, la relation précédente est sensiblement vérifiée, comme le montre le Tableau suivant :

Temps en minutes.	$\frac{dp}{dt}$	$p_0 - p$	$\frac{dp}{p_0 - p}$
30.....	1,8	289	160
50.....	1,7	254	150
69.....	1,4	224	160
108.....	1,1	174	167
138.....	0,9	144	160
161.....	0,8	123	150
200.....	0,62	94	151
240.....	0,45	66	147
270.....	0,35	51	146
300.....	0,25	42	168

$\frac{dp}{dt}$ est déterminé sur la courbe; on n'a donc qu'une valeur approximative, c'est ce qui explique les écarts que nous observons dans la dernière colonne.

La pression pour laquelle le débit serait devenu nul est 424, l'expérience a donné 382; la vérification se fait donc à $\frac{4}{10}$ près.

En résumé, pour la vessie de porc comme pour la gélatine, on peut donc faire correspondre à une différence de température $T_2 - T_1$, une pression p qui joue, en thermos-diffusion, le même rôle que la pression osmotique vis-à-vis d'une différence de concentration.

38. THERMO-DIFFUSION DANS LE CAS DES SOLUTIONS. — Pourrait-on interpréter le phénomène en supposant que le liquide dissout une partie des substances solubles de la paroi et que tout se passe comme si l'on avait, séparées par une membrane, deux solutions isotoniques à des températures différentes T_1 et T_2 ?

Il ne semble pas qu'il en soit ainsi. Exagérons la quantité de matières dissoutes en utilisant comme liquide une

solution de glucose (épaisseur de la membrane imbibée, $0^{\text{mm}},18$; $i=0,72$). Comme le montre le graphique, l'allure de la courbe n'est pas changée; le débit diminue d'abord, passe par un minimum, croît ensuite, puis atteint une

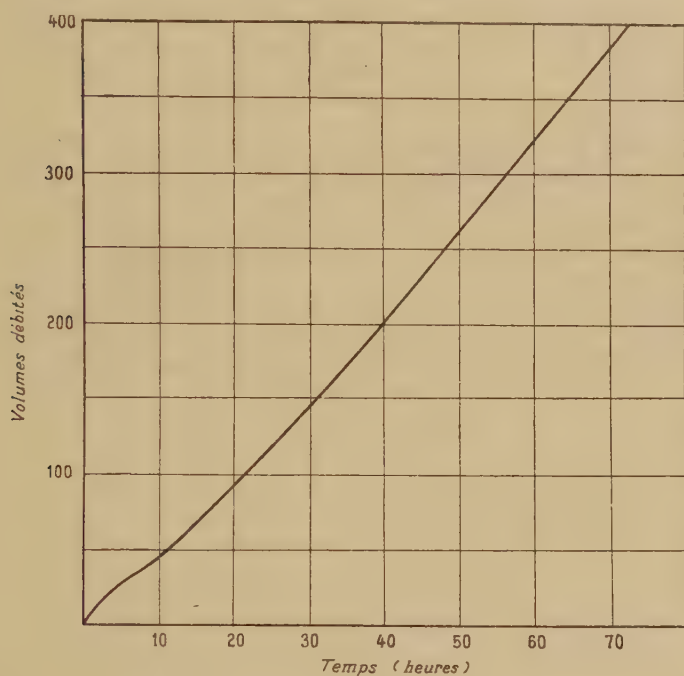


Fig. 18.

valeur constante. De plus, à la fin de l'expérience, le volume du liquide qui remplit le tube V_2 est environ dix fois le volume primitif et, cependant, la concentration initiale qui était de $13,37$ est simplement tombée à $13,24$. La solution se transporte donc en bloc, et le phénomène de Soret, qui se produit et qui tend à égaliser les pressions osmotiques, n'est que secondaire (*fig. 18*).

Une nouvelle expérience confirme ces résultats. Employons comme liquide une solution saturée à froid, de

chaux ou de propionate de chaux. Pour ces deux corps, la solubilité diminue quand la température s'élève. Une partie du sel se précipite donc lorsque la température croît; par suite, la concentration dans la chambre chaude devient inférieure à celle de la chambre froide et, si le phénomène de Soret joue le rôle principal, le courant liquide doit avoir même sens que la chute de température. Il n'en est cependant rien.

Enfin, la nature de l'électrolyte en solution n'agit point sur le sens du courant liquide; que l'expérience porte soit sur une solution de soude (1^g par litre d'eau), ou sur une solution d'acide azotique (1^g par litre) le courant liquide est toujours dirigé du liquide froid vers le liquide chaud; nous verrons plus tard (§ 67) comment il faut interpréter ces deux dernières expériences.

PARCHEMIN ANIMAL.

39. NATURE DE LA MEMBRANE. — La face interne de la membrane est blanche et lisse, la face externe est légèrement rugueuse et jaunâtre. Cette différence provient du mode industriel de préparation du parchemin, car une fois les peaux lavées, tondues et débarrassées des chairs et tendons qui y adhèrent, on saupoudre le derme avec du carbonate de chaux, ou avec de la chaux éteinte pour absorber l'humidité et l'on passe la ponce à sec sur la face externe.

Au point de vue histologique, les deux faces de la membrane ne sont pas identiques, car le derme offre à la cuisson une résistance beaucoup plus faible que l'épiderme, de sorte que, pour avoir des résultats comparables, j'ai toujours placé la face interne en contact avec le liquide froid.

La calcination au rouge faible de 100^g de membrane a donné un résidu constitué en majeure partie de carbonate

de chaux dont nous avons vu la provenance, le reste étant des phosphates, alcalino-terreux (calcium, magnésium) et des phosphates sulfates et chlorures alcalins, qui sont des constituants des tissus conjonctifs.

(Poids des cendres rapporté à 100^g de parchemin, 4^g,755.)

40. THERMO-DIFFUSION DANS LE CAS DE L'EAU. — Comme pour la vessie de porc, la courbe relative au parchemin animal nous révèle dans le phénomène une partie préliminaire dans laquelle le débit décroît, passe par un minimum, puis croît et enfin devient constant. Mais cette première partie s'étend sur un espace de temps beaucoup moins grand que pour la vessie de porc, car en 1 heure le minimum est atteint et, au bout de 6 heures, la partie rectiligne commence ainsi que le montrent les nombres suivants (durée de l'imbibition, 1 heure; épaisseur de la membrane imbibée, 0^{mm},51; $i = 0,755$) :

Temps en heure.	Position du ménisque tube V ₂ .	Vitesse d'avancement heure.
0.....	137	"
1.....	146	9
2.....	153,8	7,8
3.....	162	8,2
4.....	171,2	9,2
5.....	182,6	11,4
6.....	195	12,4
7.....	207,6	12,6
8.....	219	11,4
9.....	231,3	12,3
10.....	242,6	11,3
11.....	255,3	"
12.....	267,6	"
13.....	279	"
14.....	291,3	"
15.....	303	"
16.....	315,3	"
17.....	327,6	"
18.....	339	"
19.....	348,8	"
20.....	359	"
21.....	369,6	"
22.....	381	"
23.....	397	"
24.....	409	"
25.....	421,3	"
26.....	433,6	"
27.....	444	"
28.....	456	"
29.....	468	"
30.....	480	"
31.....	493	"

A partir de la septième heure, les débits moyens rapportés à 4 heures sont :

de 7 ^h à 11 ^h	47,7
de 11 ^h à 15 ^h	47,7
de 15 ^h à 19 ^h	45,8
de 19 ^h à 23 ^h	48,2
de 23 ^h à 27 ^h	47
de 27 ^h à 31 ^h	49

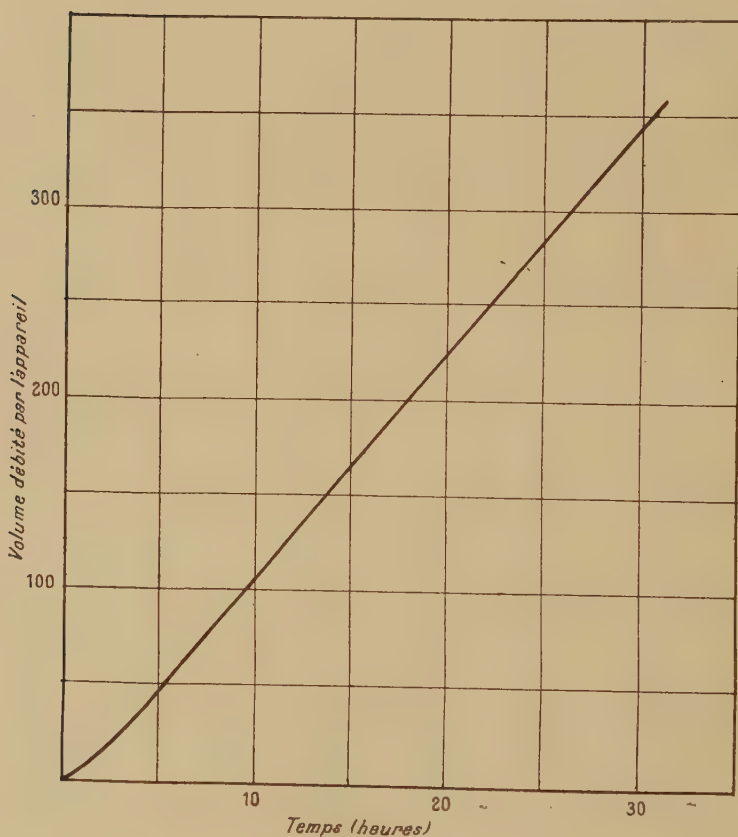


Fig. 19.

ils sont constants et correspondent à la partie rectiligne de la courbe.

Par analogie avec la vessie de porc dont la courbe présente, elle aussi, une partie rectiligne, il apparaît comme probable que le phénomène doit être fini et cette idée est justifiée par une expérience faite avec l'alcool méthylique.

41. ALCOOL MÉTHYLIQUE. — L'expérience est impossible avec une seule épaisseur; sous l'action de l'alcool la substance se contracte, la grandeur des pores augmente et, sous l'influence de la pression hydrostatique, le liquide filtre du tube V_2 vers le tube V_1 , qui est à un niveau inférieur (2^{cm}). C'est pour cette raison que l'expérience suivante a été faite avec quatre épaisseurs de parchemin, la face blanche étant tournée vers le liquide froid (épaisseur des quatre membranes imbibées, $1^{\text{mm}}, 24$) :

Temps en 30 minutes.	Position du ménisque tube V_2 .	Vitesse d'avancement 30 minutes.
0.....	115	"
1.....	160	45
2.....	201	41
3.....	240	39
4.....	276	36
5.....	309	33
6.....	339	30
7.....	366	27
8.....	391	25

Pour le parchemin et l'alcool méthylique, la vitesse d'avancement décroît encore en progression géométrique quand le temps croît en progression arithmétique. Formons, en effet, le quotient R de deux vitesses successives; il vient :

$$\frac{45}{41} = 1,09, \quad \frac{41}{39} = 1,05, \quad \frac{39}{36} = 1,08, \quad \frac{36}{33} = 1,09,$$

$$\frac{33}{30} = 1,1, \quad \frac{30}{27} = 1,1, \quad \frac{27}{25} = 1,08.$$

Sa valeur moyenne est 1,08.

42. VARIATION DU DÉBIT QUAND $T_2 - T_1$ VARIE. — Re commençons l'expérience avec l'eau, et lorsque la courbe a atteint la partie rectiligne, faisons varier l'intensité; on obtient les nombres suivants :

i (intensité du courant).	Masse débitée à l'heure.
	mg
0,765	7,85
0,880	15
0,915	29,1

le débit croît donc en même temps que la différence de température.

En résumé, au point de vue qualitatif, le parchemin animal nous confirme les résultats obtenus avec la vessie de porc :

1° Dans le cas de l'eau, pour les deux membranes, les deux courbes représentatives des masses débitées en fonction du temps, présentent la même allure, c'est-à-dire qu'à une partie curviligne qui présente un minimum succède une partie rectiligne;

2° Pour l'alcool méthylique, les débits décroissent suivant une loi exponentielle et ceci permet de conclure à la vie finie de la membrane bien que $T_1 - T_2$ demeure constant;

3° La présence d'une partie rectiligne dans la courbe des débits permet également de nous rendre compte que la masse débitée varie dans le même sens que la différence de température.

CHAPITRE II.

Membranes inactives.

TERRE POREUSE.

43. PRÉPARATION DE LA MEMBRANE. — Toutes les plaques et tous les vases que nous avons utilisés ont été nettoyés avec soin pour en enlever les silicates solubles et

le fer qu'ils contiennent. Pour cela, on les lave d'abord avec des alcalis étendus, puis, à l'acide chlorhydrique à 3 pour 100 et ensuite à l'eau distillée. Pour faire ce lavage nous utilisons l'appareil suivant :

Deux tubes de verre coudés (*fig. 21*) AB, A'B', de 4^m de diamètre, sont rodés suivant les couronnes verticales A et A' où la paroi est épaissie (épaisseur, 3^{mm}). On garnit A et A' d'anneaux de caoutchouc entre lesquels on serre la plaque de terre en vissant les tiges filetées réunissant les anneaux de laiton D et D'. On évite la rupture en interposant deux anneaux L et L' de liège. Le liquide avec lequel on veut laver la plaque est introduit en B et l'on met B' en relation avec une trompe qui permet de faire le vide (*fig. 20*).

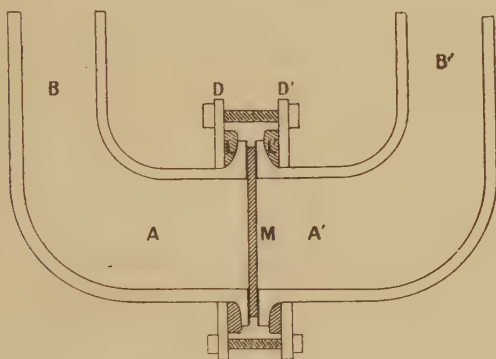


Fig. 20.

Sous l'influence de la pression, le liquide filtre à travers les pores de la membrane M, entraîne les impuretés, arrive en B' et est aspiré par le tube C. Le liquide souillé ne reste donc pas en contact avec M. On répète les lavages jusqu'au moment où l'eau distillée qui filtre à travers M, ne donne plus de précipité avec l'azotate d'argent.

Dans toutes les expériences qui vont suivre, l'eau est le seul liquide sur lequel nous ayons expérimenté.

44. EXPÉRIENCE AVEC LA TERRE POREUSE. — Montons une membrane de terre poreuse ordinaire dans l'appareil de façon que le tube V_2 soit plus élevé que le tube V_1 . Quand les deux chambres δ_1 et δ_2 sont à la même température (18° , température extérieure), l'eau filtre à travers M , de V_2 vers V_1 sous l'influence de la pression hydrostatique (vitesse d'avancement $\nu = 2$ divisions à l'heure). Si alors on crée une différence de température $T_2 - T_1$ entre δ_1 et δ_2 en faisant passer un courant d'intensité $i = 0^{\text{amp}},76$ dans le rhéostat chauffant, cette vitesse ν monte à 18 divisions. Cette différence est due à la diminution de viscosité de l'eau, car le même phénomène se reproduit lorsque l'on alterne les tubes, c'est-à-dire qu'on amène V_1 à un niveau supérieur à celui de V_2 .

Donc, la thermo-osmose est nulle ou trop faible pour être décalée, c'est ce que montrent les expériences suivantes :

45. EXPÉRIENCE SUR VASE POREUX. — Pour résoudre la question, j'ai multiplié considérablement la surface baignée par le liquide (elle n'est que $4^{\text{cm}},9$ dans l'expérience précédente en employant un vase de pile de 28^{mm} de diamètre extérieur, 60^{mm} de hauteur et 4^{mm} d'épaisseur; sa surface totale de l'ordre de 58^{cm} est donc plus de dix fois supérieure à celle qui, avec la plaque, est au contact du liquide).

Le vase de pile P (fig. 21) est maintenu entre deux disques de nickel N et N' (diamètre, 50^{mm} ; épaisseur, 3^{mm}), qu'on rend solidaire au moyen de deux tiges filetées F et F' munies d'écrous.

N possède une échancrure circulaire et intérieure (hauteur, 1^{mm} ; profondeur, 4^{mm}) sur laquelle vient s'appuyer la partie inférieure du vase de pile. N' est solidaire d'un cylindre A (hauteur, 52^{mm} ; diamètre extérieur, $19^{\text{mm}},5$) muni de trois tubes a , b , c (diamètre intérieur,

1^{mm}) : *a* traverse N' et A et met en communication l'espace annulaire (épaisseur $\frac{1}{4}$ de millimètre) avec l'extérieur. Il se recourbe et se prolonge horizontalement par un tube capillaire V, en verre, muni d'un robinet à trois voies;

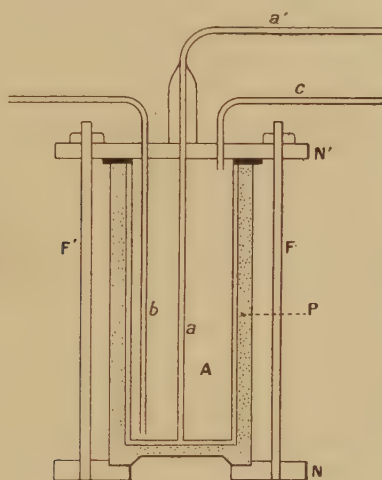


Fig. 21.

b pénètre dans A jusqu'à 1^{mm} du fond, tandis que *c* ne traverse que N'; ils sont munis chacun d'un renflement pour permettre d'y fixer commodément un tube de caoutchouc.

Avant de faire servir P à une expérience, on le lave et on le débarrasse de l'air contenu dans les interstices capillaires. Pour cela, on pose le vase de pile dans l'échancrure de N, on introduit le cylindre A dans P. Une lame de caoutchouc de 1^{mm} d'épaisseur qui forme joint sépare alors N' de P; on serre les deux écrous, l'étanchéité de l'appareil est ainsi assurée. On plonge le système dans l'eau, par exemple, et par V une trompe aspire le liquide et l'oblige à filtrer à travers la paroi. Lorsque P est débarrassé de ses impuretés, on conserve le vase de pile dans l'eau distillée.

Pour une expérience, on vide P, on le remplit avec de

l'eau qui vient d'être soumise à une longue ébullition (3 heures) pour la débarrasser des gaz dissous et l'on recommence le montage précédent de P entre N et N', en ayant soin de ne pas sortir P du liquide qui le baigne extérieurement. Lorsqu'on enfonce A, l'eau pénètre dans le tube capillaire V; par le robinet à trois voies on se débarrasse de l'excès du liquide et l'on amène le ménisque dans une position convenable.

Pour créer la différence de température, un courant d'eau froide (16°,5) circule autour de P et affleure N'; par *c* arrive un courant de vapeur et l'eau condensée s'échappe par *b*.

Dans ces conditions, l'expérience n'a encore donné aucun résultat.

46. EXPÉRIENCE AVEC LA TERRE DE PIPE. — L'absence de phénomène n'est pas très surprenante, car la porcelaine dégourdie est un silicate d'aluminium avec excès de silice qui ne retient pas l'eau et son inactivité osmotique est bien connue.

D'autre part, avec la terre de pipe qui est un silicate d'aluminium, avec excès d'alumine qui fixe l'eau énergiquement, certains phénomènes d'osmose se produisent. C'est pourquoi j'ai refait l'expérience avec des disques de terre de pipe ayant les dimensions des disques précédemment étudiés, soit 5^{cm} de diamètre et 2^{mm} d'épaisseur; le résultat a encore été négatif.

47. REMARQUE. — Avec le montage ordinaire des plaques, bien qu'elles soient travaillées de façon à présenter une épaisseur à peu près constante, 2^{mm} (écart maximum, 0^{mm},05), il arrive souvent qu'elles se brisent lorsque, au moyen de l'étrier, on exerce une pression pour assurer l'étanchéité de l'appareil à thermo-diffusion. Aussi, ai-je souvent utilisé un dispositif de protection.

Le diamètre des chambres est de 25^{mm}, c'est pourquoi

nous réalisons des disques (porcelaine dégourdie ou terre de pipe) de 23mm de diamètre et de 2mm d'épaisseur; nous entourons ce disque d'un anneau de caoutchouc *c* et la plaque obtenue est fixée (fig. 22) dans un anneau de

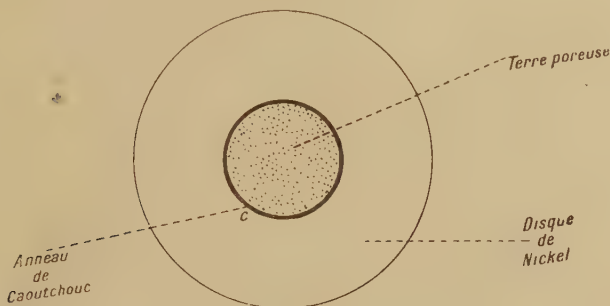


Fig. 22.

nickel *a* de 6^{cm} de diamètre extérieur et de même épaisseur que la plaque. Cet anneau de nickel s'enfonce à frottement doux dans l'appareil; on est donc certain que, l'appareil étant monté, la plaque est entièrement baignée par le liquide et que, de plus, les disques *D*₁ et *D*₂ de l'appareil n'exercent leur pression que sur l'anneau de nickel. L'anneau de caoutchouc est placé entre la membrane poreuse et *a* pour objet d'empêcher tout liquide de passer directement entre *a* et *c*.

48. EXPÉRIENCE SUR DES PLAQUES POREUSES DONT ON DIMINUE, PAR PRÉCIPITATION D'UN SEL INSOLUBLE, LE DIAMÈTRE DES INTERSTICES CAPILLAIRES. — L'inactivité pourrait-elle tenir à la grandeur des pores de la porcelaine?

Lawrence Bigelow et Bartell (*Journal of the American chemical Society*, t. XXXI, nov. 1909, p. 1194), en mesurant le diamètre des pores, par application de la loi de Jurin, et en examinant les effets osmotiques entre de l'eau et une

solution de sucre, sont arrivés aux résultats suivants :

D = diamètres exprimés en microns.	Effet osmotique.
1,18.....	nul
1,14.....	nul
0,65.....	nul
0,59.....	nul
0,49.....	nul
0,42.....	très faible
0,37.....	appréciable
0,34.....	plus fort
0,19.....	encore plus fort

Si donc on diminue la grandeur des pores d'une terre poreuse ordinaire inactive, par exemple, en y précipitant du sulfate de baryum, on est conduit à penser que la substance va devenir active. En effet, Lawrence Bigelow et Bartell obtiennent les résultats suivants :

D.	Effet osmotique.
0,98.....	nul
0,74.....	léger
0,59.....	appréciable
0,49.....	appréciable
0,20.....	appréciable

Faisons de même et précipitons du sulfate de baryum dans nos plaques.

Pour cela, montons la porcelaine dans l'appareil de la figure 21; mettons en B une solution de chlorure de baryum ($\frac{1}{2}$ molécule-gramme par litre), faisons le vide en B' et, quand la plaque est gorgée de solution, plongeons-la rapidement et pendant un instant dans l'eau distillée de manière à enlever l'excès de chlorure de baryum qui mouille les faces; enfin, immergeons dans une solution à 3 pour 100 de sulfate de sodium. Au bout de 3 jours la membrane est sortie et lavée.

Dans ces conditions, la plaque restée perméable, ce dont

on s'assure en constatant qu'elle laisse filtrer du liquide sous une pression de 5^{cm} de mercure, ne donne rien en thermo-diffusion. En obstruant mieux encore les pores, je n'ai jamais obtenu de résultat.

Donc, avec la terre poreuse, qui ne s'altère pas sensiblement dans l'eau et qui, par suite, ne lui cède aucune substance, le courant osmotique est nul, ou du moins si faible qu'on ne peut le mettre en évidence, ce qui est d'accord avec ce que nous avons observé sur la vessie de porc (§ 33).

COLLODION PERMÉABLE.

49. PRÉPARATION DE LA MEMBRANE. — Les membranes de collodion perméable utilisées dans les expériences sont préparées comme il suit :

On immerge 5^g de coton azotique dans 70^{cm³} d'alcool à 95°; au bout de 3 heures, il est parfaitement imbibé; on ajoute 30^{cm³} d'éther, il y a dissolution et l'on filtre le collodion obtenu sur du coton de verre et on le coule sur une glace de verre 18×24 qui forme cuvette grâce à une bande de papier parchemin collée sur les bords. La plaque est mise à sécher sur un plan horizontal; on surveille l'évaporation et lorsque l'odeur d'éther n'est plus perceptible, on immerge la glace dans l'eau distillée. Une heure après, comme la glace a été très légèrement talcée, la pellicule du collodion perméable se détache sans difficulté; on la conserve dans l'eau distillée jusqu'au moment de l'expérience.

Le collodion obtenu est perméable; on peut augmenter la perméabilité en remplaçant l'eau pure par de l'eau légèrement alcoolisée. Dans la préparation du collodion, nous avons pris le maximum d'alcool (70 pour 100), car la perméabilité diminue avec la richesse en éther.

Pour s'assurer de la perméabilité du collodion, la mem-

brane soutenue par un disque de percale est placée dans l'appareil utilisé pour laver des plaques poreuses (*fig. 21*). On introduit de l'eau en B et l'on fait le vide en B', au moyen d'une trompe. Sous l'influence de la pression en B, le liquide filtre à travers la paroi en même temps qu'il entraîne les impuretés.

50. THERMO-DIFFUSION DANS LE CAS DE L'EAU ET DE L'ALCOOL. — Si l'on monte dans l'appareil à thermodiffusion une membrane ainsi préparée, soit avec l'eau, soit avec l'alcool, le résultat de l'expérience est négatif.

Nous avons vu (§ 33) qu'une vessie de porc débarrassée des substances solubles qu'elle contient, devient inactive.

Faisons avec le collodion l'essai contraire : incorporons-lui des corps étrangers en ajoutant à l'alcool qui sert à imbiber le coton azotique 1 pour 100 d'acétate de potassium ou d'azotate d'ammonium.

Pour le rendre perméable, on l'immerge dans une solution aqueuse du sel qu'il contient.

51. EAU. — On sort la membrane de la solution aqueuse, on la lave une minute dans l'eau distillée pour la débarrasser des gouttelettes salines adhérentes et on la monte dans l'appareil à thermodiffusion ($i=1,05$). L'expérience montre que le collodion ainsi préparé rentre dans la catégorie des membranes positives.

Temps en heures.	Position du ménisque, tube V ₂ .	Vitesse d'avancement en heures.
0.....	216	
1.....	225,1	9,1
2.....	231,1	6
3.....	235,3	4,2
4.....	237,9	2,6
5.....	239,5	1,6

L'intensité du phénomène est très faible, cela tient pro-

blement à ce que l'eau ne peut dissoudre qu'une très faible partie du sel contenu dans le collodion.

Calculons le quotient R de deux vitesses successives d'avancement, il nous vient :

$$\begin{aligned} \frac{9,1}{6} &= 1,51, & \frac{4,2}{2,6} &= 1,53, \\ \frac{6}{4,2} &= 1,43, & \frac{2,6}{1,6} &= 1,6; \end{aligned}$$

nous voyons que le phénomène obéit encore à la loi exponentielle déjà rencontrée (§ 34).

52. ALCOOL ÉTHYLIQUE. — ($i = 1^{\text{amp}}, 05$).

Temps en heures.	Position du ménisque, tube V ₂ .	Vitesse d'avancement en heures.
0.....	0	
1.....	39	39
2.....	76	37
3.....	111	35
4.....	143	32
5.....	173	30
6.....	201	28
7.....	227	26
8.....	251	24
9.....	273	22

La valeur moyenne du quotient R de deux débits successifs est 1,07. Mais tandis que pour les parois étudiées jusqu'ici (vessie de porc, papier parchemin) le nombre R était toujours, dans le cas de l'eau, voisin de 1, pour le collodion on a la valeur bien différente R=1,50.

Cette expérience montre le rôle que jouent en *thermo-osmose* les substances qu'une membrane M peut céder à un liquide déterminé L. Ce résultat n'est pas fait pour surprendre si l'on songe à l'importance de ces substances dans les phénomènes d'osmose ordinaire.

CHAPITRE III.

Membranes négatives.

PAPIER PARCHEMIN.

53. NATURE DE LA MEMBRANE. — 100^g de papier parchemin donnent par calcination au rouge faible 0^g,891 de cendres formées de sulfate de calcium et de sulfate de baryum : ce dernier corps provient de la charge du papier. Les cendres ont un aspect bleuâtre dû au bleu de Prusse ajouté au papier lors de l'azurage. Le papier parchemin contient de l'amidon incorporé lors de l'encollage. En effet, car en faisant bouillir pendant 10 minutes 10^g de papier découpé en petits fragments avec 150^{cm}³ d'eau, on obtient un liquide qui, filtré et refroidi, donne avec la teinture d'iode la coloration bleue caractéristique de l'empois d'amidon.

Le papier parchemin contient de l'acide sulfurique sous trois formes : 1^o à l'état libre; 2^o à l'état de combinaison avec la cellulose (acides, cellulososulfuriques); 3^o à l'état de sulfate de calcium.

Durant les premières minutes de l'immersion dans l'eau, le parchemin, substance très hygroscopique, absorbe énergiquement le liquide; ainsi au bout de 10 minutes, l'accroissement du coefficient d'imbibition devient très faible (FLUSIN, *Thèse de doctorat*, 1907).

Durée d'immersion.	Coefficient d'imbibition (Flusin).
1 minute	72,3
2 »	76,0
5 »	79,7
10 »	80,2
15 »	80,5
30 »	80,6

Aussi, dans toutes les expériences qui vont suivre, il suffit d'immerger le parchemin dans l'eau un quart d'heure avant de le monter dans l'appareil.

54. THERMO-DIFFUSION DANS LE CAS DE L'EAU. —

Le parchemin diffère des membranes animales étudiées précédemment, en ce que, dans le cas de l'eau, la vitesse d'avancement, au lieu d'être sensiblement constante, varie encore suivant une loi exponentielle.

(Épaisseur de la membrane, 0^{mm},14; $i=0,76$.)

Temps, 15 minutes.	Volume débité, tube V ₁ .	Débit en 15 minutes.
h m	mg	
0,00.....	0	
0,15.....	22,8	22,8
0,30.....	44,7	21,9
0,45.....	65,5	20,8
1,00.....	86,8	21,3
1,15.....	106,6	19,8
1,30.....	125,9	19,3
1,45.....	144,7	18,8
2,00.....	162,9	18,2
2,15.....	180,7	17,8
2,30.....	198,2	17,5
2,45.....	215,3	17,2
3,00.....	232,2	16,9
3,15.....	248,6	16,4
3,30.....	264,7	16,1
3,45.....	280,5	15,8
4,00.....	296,0	15,5
4,15.....	311,2	15,2
4,30.....	326,0	14,8
4,45.....	340,8	14,7
5,00.....	355,0	14,3

Bien que le *sens du courant liquide soit l'inverse de celui qui a été observé à travers les membranes animales*, le phénomène présente la même phase préliminaire : le débit

commence par diminuer, passe par un minimum, 20,8, croît, passe par un maximum, 21,3, puis décroît suivant une loi exponentielle.

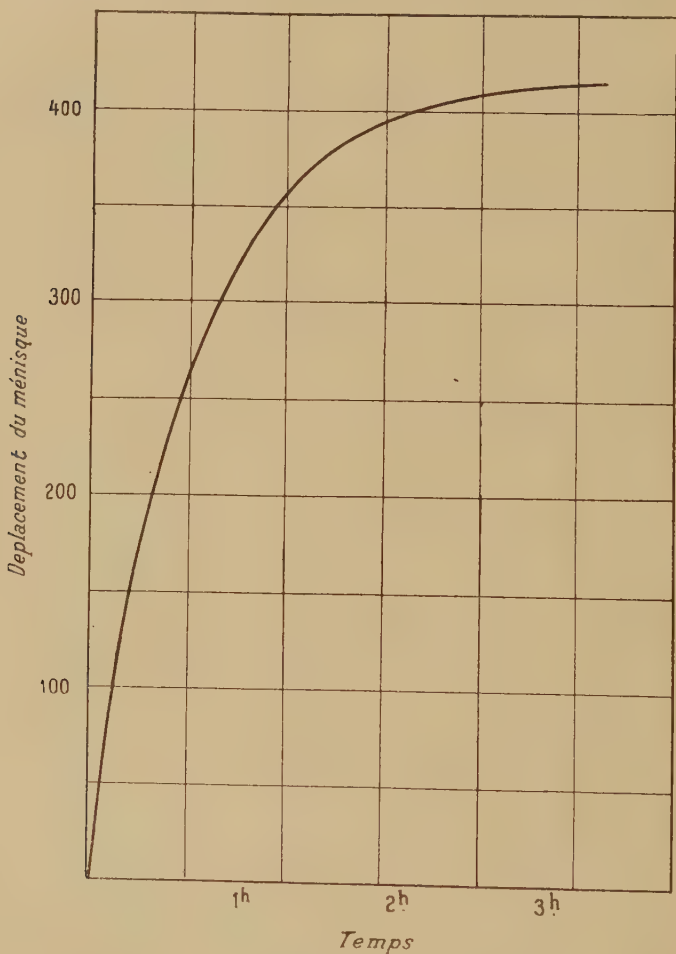


Fig. 23.

L'existence de ce minimum peut tenir au fait suivant signalé par Flusin : le coefficient d'imbibition du papier parchemin dans le cas de l'eau augmente lentement

pendant environ 1 heure et demie, puis, subit une chute peu marquée, mais d'observation constante, puis, reprend une marche ascendante et atteint en 12 heures sa valeur maxima.

Si nous comparons deux débits successifs (rapportés à l'heure) nous obtenons pour leur rapport R les valeurs suivantes :

$$\begin{array}{ll} \frac{19,8}{19,3} = 1,02, & \frac{16,9}{16,4} = 1,03, \\ \frac{18,8}{18,3} = 1,03, & \frac{14,8}{14,7} = 1,00, \\ \frac{17,5}{17,2} = 1,01, & \frac{14,7}{14,3} = 1,03. \end{array}$$

Les expériences portant sur les alcools méthylique et éthylique vont montrer que pour la même différence de température $T_2 - T_1$ entre les disques D_1 et D_2 ($i = 0,76$) et la même épaisseur de membrane, c'est pour l'eau que le coefficient d'amortissement est le plus faible.

Avec l'alcool méthylique, le débit décroît si vite que l'évolution de la membrane se fait en 3 heures.

53. ALCOOL MÉTHYLIQUE 99⁰,5. — [Épaisseur de la membrane, 0^{mm},15; $i = 0,76$ (fig. 23).]

Temps, 15 minutes.	Volume débité, tube V_1 .	Débit en 15 minutes.
h m	mg	
0.00.....	0	
0.15.....	140	140
0.30.....	234	94
0.45.....	294	60
1.00.....	334	40
1.15.....	361	27
1.30.....	379	18
1.45.....	391	12
2.00.....	399	8
2.15.....	404,5	5,5
2.30.....	408	3,5
2.45.....	410,3	2,5
3.00.....	412	1,7
3.15.....	412	

Le facteur d'amortissement R rapporté à l'heure a une valeur considérablement plus grande que dans toutes les expériences analogues ; il est voisin de 5 (*fig. 24*).

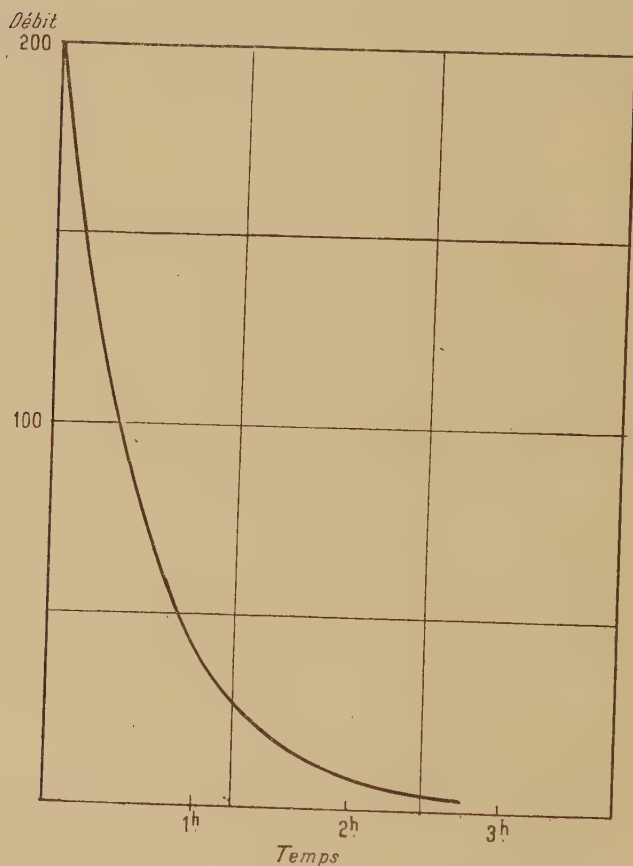


Fig. 24.

Pour nous rendre compte de son existence, formons le quotient de deux débits successifs rapportés au quart

d'heure; nous obtenons les nombres suivants :

$$\begin{aligned}\frac{140}{94} &= 1,49, & \frac{27}{18} &= 1,5, \\ \frac{94}{60} &= 1,50, & \frac{18}{12} &= 1,5, \\ \frac{60}{40} &= 1,5, & \frac{12}{8} &= 1,5, \\ \frac{40}{27} &= 1,46, & \frac{8}{5,5} &= 1,6, \\ \frac{5,5}{3,6} &= 1,57.\end{aligned}$$

Ce coefficient R est un nombre très sensiblement constant pour une membrane et un liquide déterminés. Avec la même différence de température et une paroi de même épaisseur, de même origine que la paroi précédente, on a trouvé $R=1,48$ (15 minutes), bien que le débit initial fût supérieur de $\frac{1}{3}$ au précédent.

R caractérise mieux la membrane que le débit initial, car la surface active d'une paroi est variable d'une expérience à l'autre; c'est une fraction inconnue de la surface baignée par le liquide.

56. ALCOOL ÉTHYLIQUE 99°. — (Épaisseur de la membrane, 0^{mm},14; $i=0,76$.)

Temps, 15 minutes.	Position du ménisque, tube V ₁ .	Vitesse d'avancement	
		en 15 minutes.	en 1 heure.
h m	mg		
1.45.....	386		
2.00.....	345	41	} phase préliminaire
2.15.....	310	35	
2.30.....	295	15	
2.45.....	281	14	
3.00.....	265	16	
3.15.....	247	18	
3.30.....	227	20	0
3.15.....	207	20	

Temps, 15 minutes.	Position du ménisque, tube V ₁ .	Vitesse d'avancement	
		en 15 minutes.	en 1 heure.
^h 3.30.....	^{mg} 189	18	
3.45.....	173	16	
4.00.....	158	15	69
1.15.....	144,5	13,5	
1.30.....	132	12,3	
1.45.....	121	11	
2.00.....	111	10	47
2.15.....	102	9	
2.30.....	94	8	
2.45.....	86,5	7,5	
3.00.....	80	6,5	31
3.15.....	74	6	
3.30.....	68,7	5,3	
3.45.....	63,7	5	
4.00.....	59,5	4,2	20,5

Calcul de R (rapporté au quart d'heure).

$$\frac{20}{18} = 1,11, \quad \frac{11}{10} = 1,1,$$

$$\frac{18}{16} = 1,12, \quad \frac{9}{8} = 1,1.$$

Avec une paroi de même origine, une autre expérience a donné $R=1,18$.

Les valeurs de R sont beaucoup moins concordantes pour l'alcool éthylique que pour l'alcool méthylique.

La phase préliminaire est très nette : le débit part de valeur 41, passe par un minimum 14, croît, atteint la valeur 20, puis commence à décroître.

57. ALCOOL AMYLIQUE. — (Épaisseur de la membrane, 0^{mm},13; $i=0,96$.)

Temps, 15 minutes.	Position du ménisque, tube V ₁ .	Débit en	
		15 minutes.	1 heure.
h m	mg		
0.00.....	358		
0.15.....	341	17	
0.30.....	326	15	
0.45.....	312	14	
1.00.....	299	13	59
1.15.....	286,5	12,5	
1.30.....	275	11,5	
1.45.....	264	11	
2.00.....	254	10	45
2.15.....	244,5	9,5	
2.30.....	236	8,5	
2.45.....	227,5	8,5	
3.00.....	220	7,5	34
3.15.....	212,5	7,5	
3.30.....	206	6,5	
3.45.....	200	6	
4.00.....	194	6	26

Calcul de R.

$$\begin{aligned}
 \frac{17}{15} &= 1,13, & \frac{13}{12,5} &= 1,04, \\
 \frac{15}{14} &= 1,07, & \frac{12,5}{11,5} &= 1,08, \\
 \frac{14}{13} &= 1,07, & \frac{11,5}{11} &= 1,05, \\
 \frac{11}{10} &= 1,10.
 \end{aligned}$$

Dans cette expérience R oscille entre 1,07 et 1,13; ceci provient de l'incertitude des lectures, car le ménisque se déplace par à-coups, la viscosité de l'alcool amylique étant environ douze fois supérieure à celle de l'alcool méthylique.

Une série d'expériences sur des membranes de même origine a donné pour R des nombres variant entre 1,05 et 1,11.

58. ALCOOL ISOBUTYLIQUE. — (Épaisseur de la membrane, 0^{mm},15; $i = 0,880$.)

Temps, en heures.	Position du ménisque, tube V ₁ .	Débit par heure.
0.....	515 ^{mg}	
1.....	379	136
2.....	272	107
3.....	190	82
4.....	128,5	61,5
5.....	82,5	46
6.....	45,5	37
7.....	17,5	28
8.....	3	21

Calcul de R.

$$\frac{136}{107} = 1,27, \quad \frac{61,5}{46} = 1,33,$$

$$\frac{107}{82} = 1,30, \quad \frac{46}{37} = 1,24,$$

$$\frac{82}{61,5} = 1,33, \quad \frac{37}{28} = 1,32,$$

$$\frac{28}{21} = 1,33.$$

59. Les résultats obtenus avec le parchemin végétal confirment ceux qui ont été trouvés avec les membranes animales et le collodion : $T_2 - T_1$ *restant invariable*, le passage du liquide est un phénomène fini. Cependant, la membrane n'a perdu son activité que momentanément.

Plaçons-nous dans le cas particulièrement net où le liquide est l'alcool méthylique et répétons l'expérience.

Lorsque le courant liquide cesse, renouvelons l'alcool méthylique qui baigne la membrane et abandonnons le système pendant une vingtaine d'heures.

Produisons la même différence de température que dans l'expérience précédente, le phénomène de thermo-diffu-

sion se manifeste encore, mais six fois plus faible que dans l'expérience précédente.

L'activité de la membrane se présente comme un phénomène intense qui, probablement, tient aux substances solubles. Pour nous en assurer, opérons comme sur la vessie de porc et épuisons un échantillon à l'alcool méthylique. Il devient inactif.

Remarque. — Pour se rendre compte de l'influence que peut avoir un traitement chimique sur la membrane, il suffit de remarquer que si le papier parchemin est une paroi négative, le papier ordinaire rentre dans la catégorie des membranes positives.

60. Nous avons attribué un rôle fondamental aux substances solubles contenues dans la membrane. Mais une partie de ces substances passe dans les liquides des chambres δ_1 et δ_2 . On pourrait donc être ramené à penser que le phénomène est analogue au phénomène de Soret, autrement dit, qu'il a lieu entre les solutions salines la membrane ne jouant qu'un rôle secondaire ou nul. S'il en était ainsi, en exagérant la différence de concentration, des liquides δ_1 et δ_2 , le phénomène de Soret deviendrait plus intense.

Il n'en est rien, car si l'on balaie constamment, par exemple, le liquide froid, le courant osmotique est exactement le même. Les expériences suivantes le prouvent. Montons l'expérience avec l'alcool méthylique et lorsque la thermo-diffusion se produit sous l'action de la différence de température, renouvelons constamment le liquide de la chambre froide δ_2 , de manière à maintenir les substances solubles à un état extrême de dilution. Pour obtenir ce courant liquide, δ_2 est mis en communication, par l'intermédiaire du robinet r (fig. 6), avec un vase de Mariotte contenant l'alcool. Le volume du liquide qui

passe par heure étant 50 fois le volume de l'appareil à thermo-diffusion, on constate que le ménisque du tube V_2 se déplace toujours.

Avec l'eau, l'expérience a été faite soit en renouvelant le liquide, soit dans la chambre froide, soit dans la chambre chaude. Dans ce dernier cas comme l'eau doit pénétrer chaude dans l'appareil, le vase de Mariotte M était placé dans une enceinte de liège (épaisseur des parois, 2^{cm}, 5) formant calorimètre ; M était rempli avec de l'eau à 80° et la déperdition calorifique par rayonnement était compensée par la chaleur fournie par une résistance placée à l'intérieur du calorimètre et dans laquelle on pouvait faire circuler un courant dont on réglait l'intensité de manière à obtenir l'équilibre. Qu'on renouvelle l'eau soit dans δ_1 soit dans δ_2 (90 fois le volume de l'appareil à thermo-diffusion à l'heure), le phénomène se poursuit très régulièrement.

61. DIOSMOSE. — L'expérience faite pour mettre en évidence la diosmose avec la gélatine (§ 24) n'étant pas très probante, je l'ai recommencée en employant de la fluorescéine qui ne teint pas la fibre ; je n'ai jamais obtenu que des résultats négatifs.

VISCOSE.

62. PRÉPARATION DE LA MEMBRANE. — J'ai utilisé comme membrane des échantillons de viscose (épaisseur 0^{mm}, 5) que j'ai préparés moi-même ou que je me suis procurés dans le commerce (0^{mm}, 03).

J'obtiens des pellicules de viscose de la manière suivante : 10^g de coton hydrophile sont traités par une solution de soude à 20 pour 100 obtenue en ajoutant 1^{vol} d'eau à 1^{vol} de lessive de soude à 40°. On imbibe la fibre d'une façon parfaite, en utilisant un grand excès de

lessive de soude. La fibre gonfle d'une façon notable; au bout de 10 minutes d'imbibition, on comprime le coton jusqu'à ce qu'il ne reste plus environ que 30^s de liquide. On atteint aisément ce résultat si l'on dispose d'une petite presse hydraulique. On introduit alors immédiatement le coton dans un flacon bouché à l'émeri et contenant 10^s de sulfure de carbone.

Au bout d'une vingtaine d'heures, on place la fibre sous une cloche dans laquelle on fait le vide pour enlever le sulfure de carbone non combiné. Une heure après, on immerge la masse dans l'eau, elle s'y dissout et donne un liquide jaune rougeâtre extrêmement visqueux; on précipite par l'alcool et l'on redissout le précipité dans l'eau pour avoir une solution incolore. La coulée de la membrane se fait immédiatement (procédé indiqué au paragraphe 18).

63. NATURE DE LA MEMBRANE. — La viscosité est un xanthate alcalin de cellulose. Les membranes sont élastiques et douées d'une très grande ténacité; desséchées dans le vide sulfurique, elles deviennent cassantes et ainsi que l'a fait remarquer Flusin la déshydratation de pareilles membranes n'est pas complète au bout de 51 jours.

64. THERMO-DIFFUSION DANS LE CAS DE L'EAU. — Comme pour le papier parchemin, le coefficient R dans le cas de l'eau diffère assez notablement de 1; montons l'appareil avec deux disques de viscosité superposés (épaisseur totale, $\frac{1.00}{4}$ de millimètre; $i = 0,860$; durée de l'imbibition, 15 minutes), nous obtenons les nombres suivants :

Temps.	Volume débité, tube V ₁ .	Débit rapporté à l'heure.
h m	mg	
0.00.....	0	
1.00.....	53	53
2.00.....	88,9	35,9
3.00.....	136,7	47,8
4.00.....	189	52,3
4.30.....	212,1	
5.00.....	233,3	44,3
5.30.....	252,5	
6.00.....	270,2	36,9
6.30.....	286,5	
7.00.....	301,5	31,3
7.30.....	315	
8.00.....	328	26,5
8.30.....	340	
9.00.....	350	22
9.30.....	360	
10.00.....	369	19
10.30.....	376	
11.00.....	384,8	15,8

Dans le cas de la viscose et de l'eau, la partie préliminaire de la courbe est très nettement accusée. Le débit d part de 53 passe au bout de 2 heures par un minimum $d_m=35,9$, puis croît, passe par un maximum 52,3, puis recommence à décroître suivant une loi exponentielle comme le prouve le Tableau ci-dessous des quotients de deux débits successifs :

$$\begin{array}{ll} \frac{44,3}{36,9} = 1,20, & \frac{26,5}{22} = 1,2, \\ \frac{36,9}{31,3} = 1,17, & \frac{22}{19} = 1,15, \\ \frac{31,3}{26,5} = 1,18, & \frac{19}{15,8} = 1,2. \end{array}$$

Valeur moyenne du coefficient d'affaiblissement, 1,18.

L'existence de ce coefficient R montre que la vie d'une membrane de viscose est limitée (*fig. 25*). Si l'on répète

cette expérience avec un liquide autre que l'eau, tel que les alcools méthylique, éthylique, l'expérience ne donne aucun résultat, car les membranes de viscose présentent pour l'eau et pour elle seule une affinité élective très nette.

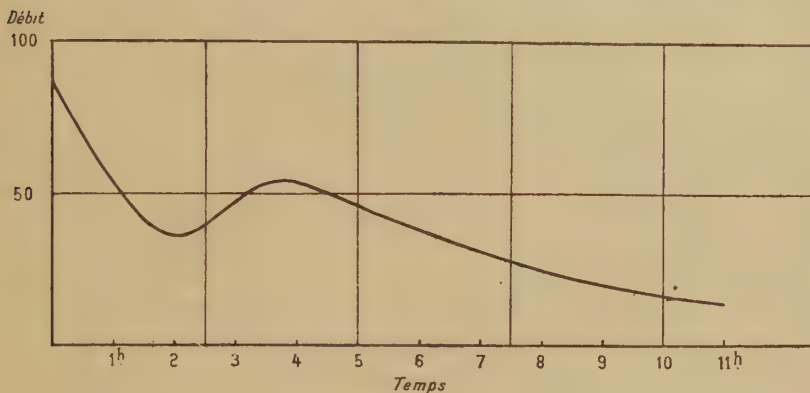


Fig. 25.

Flusin a, en effet, montré que l'absorption des autres liquides (alcools méthylique, butylique) est pratiquement négligeable.

Néanmoins, si l'on fait une expérience en employant une solution à $\frac{1}{10}$ normale d'alcool butylique dans l'eau, le courant liquide se dirige toujours du côté chaud vers le côté froid et, pour la même différence de température que dans l'expérience précédente, le coefficient R passe de 1,18 à la valeur 1,02.

CHAPITRE IV.

Interprétation des phénomènes précédents.

65. Nous n'examinerons que le cas où le solvant est un liquide pur, puisque les expériences de thermo-osmose ont porté presque toutes sur des corps purs.

Dans son étude sur l'osmose des liquides purs à travers diverses membranes (caoutchouc, vessie de porc, parchemin végétal), M. Flusin (*Thèse de doctorat*, 1907) a montré :

1° Qu'il existe une relation entre le coefficient d'imbibition et le débit osmotique;

2° Que ce coefficient d'imbibition dépend des substances de la paroi qui sont solubles dans les liquides qui baignent ses deux faces.

A une température donnée et pour un temps d'immersion déterminé dans un liquide L, le coefficient d'imbibition I d'une membrane M est le volume en centimètres cubes de liquide absorbé par 100^e de membrane.

Par suite de l'osmose, il y a augmentation du volume du liquide d'un côté de la membrane; cette augmentation, mesurée en centimètres cubes et calculée pour 1 heure et 1 décimètre carré de membrane, mesure le débit osmotique apparent W.

L'expérience montre que si les coefficients d'imbibition d'une membrane M sont I et I' relativement aux liquides L et L', l'osmose a lieu de L vers L', si l'on a

$$I > I'.$$

A la même température, mettons toujours le même liquide L d'un côté de la même membrane M. Plaçons successivement de l'autre les liquides L₁, L₂..., L_p. On observe les débits

$$W_1, W_2, \dots, W_p.$$

et l'on a sensiblement

$$\frac{W_1}{I_1} = \frac{W_2}{I_2} \dots \frac{W_p}{I_p}$$

(Flusin, *Thèse de doctorat*, p. 40), I₁, I₂..., I_p étant les

coefficients d'imbibition initiaux de la membrane M relativement aux liquides $L_1, L_2, \dots, L_p$.

L'osmose, dans le cas de liquides purs, dépend donc du coefficient d'imbibition. M. Flusin a cherché à quelle propriété de la membrane se rattache le coefficient d'imbibition I. Il remarque tout d'abord que le coefficient d'imbibition d'une membrane M par rapport à un liquide L diminue par le lavage de M dans L, en même temps que M subit une perte de poids, ce qui conduit à penser que des matières de M sont solubles dans L et qu'elles ont pour L une affinité plus ou moins grande, mais en tout cas supérieure à l'affinité pour L des autres substances de M.

L'élimination progressive des substances solubles dans L explique ainsi les variations observées; d'ailleurs, s'il en est ainsi, les substances enlevées, par exemple, à la vessie de porc par l'eau doivent avoir une affinité supérieure à celle de la membrane initiale pour le même liquide. C'est ce que l'expérience confirme.

Au cours d'un séjour de 96 heures dans l'air saturé de vapeur d'eau, le rapport des augmentations de poids p_v et p_e qu'éprouvent respectivement un morceau de vessie sèche et l'extrait aqueux desséché dans le vide est

$$\frac{p_e}{p_v} = 3,9$$

(p_e et p_v sont rapportés à 100^g de matière).

Ces expériences montrent qu'à côté de l'attraction réciproque des deux liquides L_1 et L_2 , qui baignent la membrane M, il faut faire intervenir comme facteurs directeurs de l'osmose les coefficients d'imbibition I_1 et I_2 relatifs à L_1 et L_2 .

66. L'influence de telles substances solubles se manifeste également en osmose électrique, et M. J. Perrin (*Journal de Chimie physique*, 1904-1905) a mis en évidence

les perturbations qui peuvent être dues à une faible solubilité de la paroi, car la présence de substances solubles dans la membrane peut amener l'inversion du sens du courant liquide. Par exemple, en solution basique, un diaphragme de chlorure de chrome se charge négativement; si cependant, ayant préparé l'expérience, on attend quelques heures avant de la faire, on constate que le sens de l'osmose est renversé, la paroi étant devenue positive; en exprimant le liquide contenu dans le diaphragme, on voit qu'il est devenu acide au tournesol; l'acide ayant été emprunté à la paroi.

67. En thermo-osmose, l'élimination des substances solubles, rend la membrane inactive (vessie de porc épuisée à la vapeur d'eau (§ 33), papier parchemin épuisé à l'alcool méthylique (§ 59), et inversement, l'introduction de substances solubles (acétate de potassium) rend active la membrane primitivement inactive (collodion). Cette dernière expérience permet de préciser le rôle de l'imbibition. L'eau ne peut atteindre l'acétate de potassium, enrobé dans le collodion, aussi le phénomène est très faible et tient au sel resté dans les canaux capillaires. Au contraire, l'alcool imbibe fortement la paroi, aussi la thermo-osmose est intense et de l'ordre de celle qu'on observe, par exemple, avec l'eau et le parchemin animal.

Un liquide froid et le même liquide chaud (par exemple, de l'eau à 30° et 80°) n'imbibent pas de la même façon la même membrane. Les conclusions de M. Flusin (§ 65) semblent donc s'appliquer à la thermo-diffusion, mais si la différence d'imbibition permet de prévoir l'existence du courant liquide, des difficultés surgissent sitôt qu'il faut expliquer certains phénomènes, tels que la vie limitée de la membrane ou l'action très marquée de divers corps (ferrocyanure $\frac{1}{300}$ normal) à doses très faibles.

La thermo-osmose est un phénomène fini et, lorsque la

membrane semble inactive, ce n'est qu'une mort apparente, car (§ 59) renouvelons le liquide qui la baigne de façon à ce qu'il n'y ait plus de substances solubles dans les deux cuves C_1 et C_2 , laissons le système au repos 24 heures, la membrane est redevenue active, plus faiblement que lorsqu'elle est neuve, mais la thermo-diffusion est encore bien nette. Nous sommes donc en présence d'un phénomène analogue à la polarisation des piles, puisque cette inactivité disparaît lorsque la membrane est abandonnée à elle-même.

Une autre raison conduit à penser que le phénomène est d'origine électrique, car comme en osmose électrique, les membranes se classent en deux catégories : les membranes positives pour lesquelles le phénomène a lieu en sens inverse de la chute de température et les membranes négatives pour lesquelles le courant liquide est de même sens que la chute de température. S'il en est ainsi, d'où peut provenir la différence de potentiel qui provoque l'osmose?

68. Considérons les deux couches extrêmes C_1 et C_2 de la membrane, C_1 en contact avec le liquide froid et C_2 en contact avec le liquide chaud. Tout au début de l'expérience, la concentration du liquide qui imprègne C_1 et C_2 est la même.

Sous l'action de la différence de température des deux couches, une force électromotrice prend naissance, ainsi que l'a montré M. Bouty (*Journal de Physique*, t. IX, 1880, p. 230) dans l'expérience suivante :

Deux tubes à expérience A et B contenant la même solution saline sont réunis par un siphon capillaire S. Dans A et B plongent deux extrémités d'un même fil de métal coupé en deux. Les deux autres extrémités sont en relation avec un électromètre capillaire. Le vase A est chauffé au bain-marie, B est refroidi dans une grande terrine où l'on établit une circulation d'eau froide.

En utilisant comme liquide une solution d'un sel du même métal que le fil, M. Bouty a constaté entre les deux portions du fil une différence de potentiel φ quand la température n'est pas la même.

Il existe une relation linéaire entre φ et la différence de température.

Dans le cas d'une membrane, la chaleur intervient de deux manières :

1° En augmentant la concentration de la couche C_2 car la concentration en sels dissous croît avec la température ($\text{SO}^4 \text{Ca}$);

2° En rompant l'équilibre osmotique au point de vue des concentrations entre C_1 et C_2 .

Pour cette double raison, il existe entre les deux couches C_1 et C_2 une différence de potentiel faible, il est vrai, mais qui, portant sur des épaisseurs de l'ordre du cinquantième de millimètre (cas de la visqueuse) peut créer un champ assez intense par centimètre.

Si l'on admet que la thermo-diffusion est un phénomène d'osmose électrique dû aux substances solubles de la membrane, l'existence du courant liquide et des deux catégories de membranes s'explique aisément.

Au point de vue osmotique, la couche C_2 a une concentration initiale s_2 supérieure à la concentration s_1 , le champ de diffusion est donc dirigé de C_2 vers C_1 et la membrane devient inactive lorsque les concentrations sont devenues les mêmes.

Si le courant liquide est dirigé dans le sens de la chute de température, il facilite la diffusion et la vie de la membrane est de courte durée (parchemin, visqueuse); si, au contraire, le courant liquide est en sens inverse de la chute de température, il s'oppose à la diffusion. C'est pourquoi des membranes telles que la vessie de porc sont encore actives au bout de 147 heures.

L'hypothèse par laquelle j'ai rattaché la thermo-osmose à l'osmose électrique explique de plus les faits suivants :

1^o La thermo-osmose réussit très bien avec du parchemin végétal et des liquides à grand pouvoir inducteur spécifique, tels que l'eau, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, etc., pour lesquels l'osmose électrique est facile à produire (J. PERRIN, *Journal de Chimie physique*, 1904-1905) et ne se manifeste pas avec l'essence de thérébentine, corps à faible pouvoir inducteur spécifique, même quand celle-ci a été rendue légèrement conductrice par un contact prolongé avec de l'eau acidulée (H Cl) ou par addition de quelques gouttes d'alcool contenant une dissolution de bichlorure de mercure.

M. J. Perrin a montré que l'osmose électrique était influencée par la présence dans le liquide de corps tels que le ferrocyanure ou un acide; il en est de même pour la thermo-osmose.

A ce point de vue, l'expérience suivante est particulièrement suggestive.

Prenons comme membrane le parchemin (épaisseur, 0^{mm},14) et une solution de ferrocyanure de potassium $\frac{4}{300}$ normale. L'intensité du courant qui circule dans le rhéostat étant $i=0,76$, la différence de température entre les deux faces de la membrane est la même que dans l'expérience du paragraphe 54. Mais, tandis qu'avec l'eau pure, le coefficient d'affaiblissement est $R=1,02$, avec la solution de ferrocyanure, il atteint la valeur $R=1,20$.

En utilisant une solution acide, le phénomène est encore plus marqué puisque, avec une solution d'acide azotique $\frac{1}{25}$ normale, la thermo-osmose ne se produit plus.

Avec la vessie de porc, la présence de traces d'acide ou de base dans le liquide ne produit pas de changement sensible dans l'allure du phénomène, parce que, en osmose

électrique, les acides ou les bases n'agissent pas à faibles doses sur les membranes animales.

69. Pour obtenir une relation entre les diverses constantes physiques qui interviennent dans la thermo-osmose, on pourrait écrire qu'à chaque instant la vitesse du courant liquide est déterminée par le fait que la force électromotrice de filtration est égale à la différence de potentiel φ ; mais il se présente une difficulté : la formule de Nernst qui permet de calculer la différence de potentiel au contact de deux solutions inégalement concentrée d'un même électrolyte exige que la température des deux solutions soit la même. Une difficulté de même genre se présente pour le calcul de la force électromotrice de filtration.

Pour ces raisons, il me semble difficile dans l'état actuel de la Chimie physique d'établir une théorie mathématique satisfaisante des phénomènes de thermo-diffusion.

Il me semble nécessaire de réaliser de nouvelles expériences portant principalement sur l'influence de la chute de température avant de préciser d'une manière plus exacte le mécanisme de la thermo-diffusion.

RÉSUMÉ.

Mes expériences poursuivies sous la direction de mon maître M. G. Lippmann ont montré que :

1° La thermo-diffusion se produit avec des membranes d'origine animale (baudruche, gélatine, vessie de porc, parchemin) ou végétale (pomme de terre, papier parchemin, viscose).

Le liquide peut également varier (eau, alcools éthylique, méthylique, isobutylique, amylique). Toutefois, le coefficient d'imbibition de la membrane relativement au liquide ne doit pas être pratiquement nul. L'absorption de l'alcool méthylique par la viscose est négligeable ; aussi avec une

membrane de viscose et l'alcool méthylique, il n'y a pas thermo-diffusion.

2° Pour un liquide donné, le courant osmotique peut se produire dans le sens de la chute de température (membranes négatives : papier parchemin, viscose) ou être de sens inverse (membranes positives : baudruche, vessie de porc, parchemin animal).

3° La thermo-diffusion est liée à l'existence dans les membranes de substances possédant une affinité pour le liquide en expérience. Une membrane active peut être rendue inactive (vessie de porc épuisée à la vapeur d'eau, parchemin épuisé à l'alcool méthylique). Réciproquement, une membrane inactive (collodion) peut être rendue active si l'on y introduit des substances salines solubles (acétate de potassium).

4° Le phénomène ne présente pas de diosmose sensible.

5° Le débit est fonction de la différence de température $\Delta t = T_2 - T_1$, entre les deux faces de la membrane et croît avec Δt .

6° Pour une différence de pression déterminée Δp entre les deux masses liquides et pour une valeur donnée de Δt le débit D du liquide ne reste pas constant ; en général, D part d'une valeur initiale D_0 , diminue d'abord, puis croît, passe par un maximum $D_m < D_0$ et diminue alors indéfiniment. Les débits décroissent en progression géométrique quand les temps croissent en progression arithmétique (papier parchemin et eau : $D_0 = 22,8$; $D_m = 20,8$; raison de la progression géométrique $R = 1,02$; unité de temps, le quart d'heure).

7° Avec l'eau et les membranes (vessie de porc, parchemin animal), pour lesquelles R est très voisin de 1,

le débit D est lié à la différence de pression p qui s'oppose au courant liquide par une relation de la forme

$$D = K(P - p),$$

où K est une fonction de Δt et P la pression maxima dont l'existence a été établie par M. G. Lippmann.

8° Les particularités du phénomène de la thermo-osmose m'ont conduit à le rattacher à l'osmose électrique :

a. Activité d'une membrane neutralisée par un premier fonctionnement;

b. Diminution de la vie d'une membrane par dissolution, dans l'eau employée, de traces de ferrocyanure (solution $\frac{1}{300}$ normale);

c. Avec une solution d'acide azotique $\frac{1}{25}$ normale le phénomène ne se produit plus;

d. Enfin, la thermo-osmose est très intense pour les liquides qui ont une activité particulière au point de vue de l'osmose électrique (eau, alcool méthylique, éthylique, etc.) et ne se produit pas avec l'essence de thérébentine pour laquelle l'osmose électrique est faible. En résumé, tout ce qui altère ce deuxième phénomène altère de même la thermo-osmose.

Vu et approuvé :

Paris, le 5 décembre 1911.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 5 décembre 1911.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTE.

Réfraction moléculaire.

Vu et approuvé :

Paris, le 5 décembre 1911.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 5 décembre 1911.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

48713 PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Grands-Augustins, 55.
